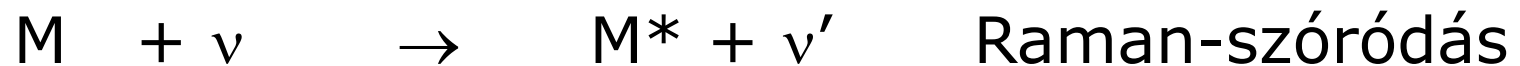
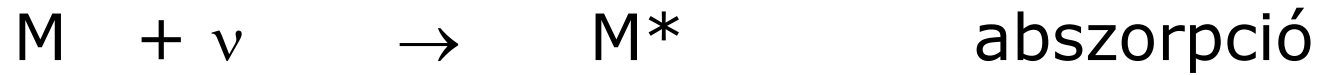


# Molekulaspektroszkópiai módszerek fizikai alapjai



# Molekulaspektroszkópiai módszerek csoportosítása

## Az elektromágneses spektrum tartományai

Hullámhossz-tartomány ( $\lambda$ )	Spektroszkópiai módszer	Energia [kJ/mol]	Folyamat
ultraibolya (UV) 150 - 400 nm	kiroptikai spektroszkópia (CD, ORD)	600 - 300	vegyértékelektron-
látható (VIS) 400 - 800 nm	abszorpciós (UV, VIS) emissziós (UV, VIS)	300 - 150	átmenetek
közeli infravörös (NIR) 800 - 1000 nm	lumineszcenciás módszerek	150 - 120	rezgési és forgási átmenetek
infravörös (IR) 1 - 30 $\mu$ m	infravörös és Raman spektroszkópia	120 - 4	rezgési és forgási átmenetek
távoli infravörös (FIR) 30 - 300 $\mu$ m	távoli infravörös spektroszkópia	4 - 0.4	forgási átmenetek
mikrohullámok 0,3 mm - 1 m	mikrohullámú spektroszkópia elektronspin-rezonancia spektroszkópia (ESR)	0.4 - $1.2 \cdot 10^{-4}$	forgási átmenetek elektronspin átmenetek
rádióhullámok 1 - 300 m	mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-7}$	magspin átmenetek

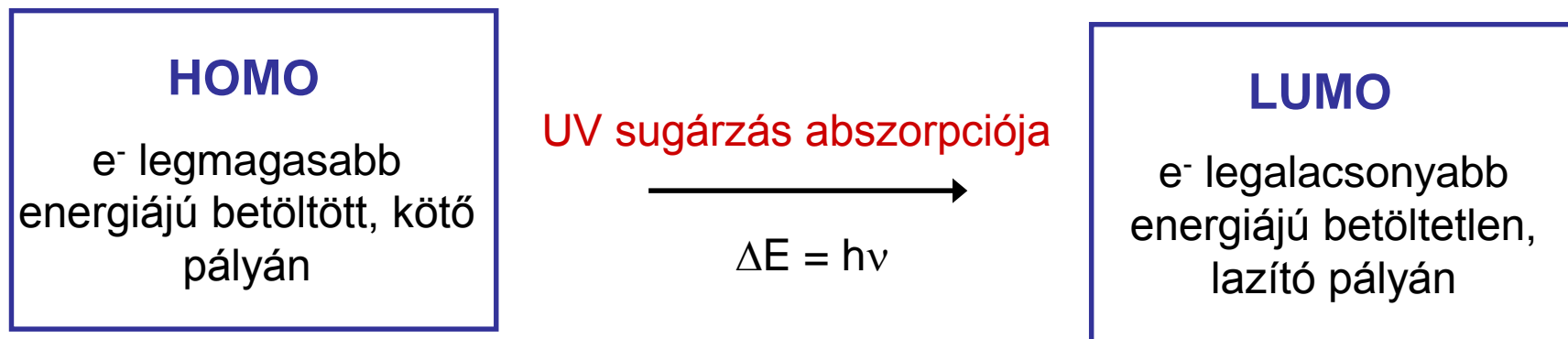
# Molekulák kvantált energiaátmenetei

$$E = E_{\text{elektron}} + E_{\text{rezgési}} + E_{\text{forgási}}$$

Ultraibolya spektroszkópia  $\longrightarrow$  **széles sávok**, vibrációs finomszerkezet csak gőzfázisban

Molekulapálya az atomi pályák hibridizációjából jön létre: **kötő vagy lazító**

Alapállapotban az elektronok a kötő pályákon foglalnak helyet



# Molekulák energiaszintjei

$$E_{\text{össz}} = E_{\text{elektron}} + E_{\text{rezgési}} + E_{\text{forgási}}$$

elektronátmenet  
energiája: kvantált!

$$E_{\text{elektron}} \sim -1/n^2$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

rezgési energia:  
kvantált!

$$E_{\text{rezgési}} = \omega(v + 1/2)$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

forgási energia:  
kvantált!

$$E_{\text{forgási}} = B \cdot J(J + 1)$$

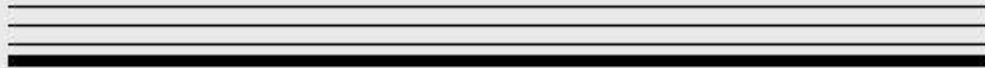
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

# Az energiaszintek

$S_2$

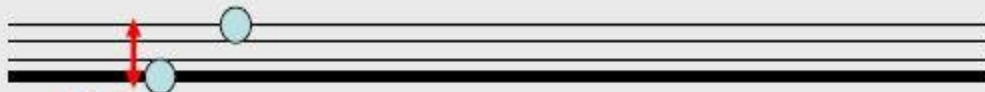


$S_1$



$S_0$

Alapszint



Vibrációs szintek

# Az UV/VIS spektroszkópia gyakorlati jelentősége

A szerves vegyületek jelentős része abszorbeál az UV /VIS tartományban (tartalmaz **kromofór** szerkezeti elemet)

Kb. 1000 -10000 -szer nagyobb az **érzékenysége**, mint pl. az NMR spektroszkópiának.

Nagy hatékonysággal alkalmazható olyan **reakciók követésére**, ahol a kromofór rendszer változik. Az időskála lehetővé teszi gyors reakciók tanulmányozását, az érzékenység nagy. Jelentős a **biokémiai, enzimológiai** alkalmazások száma..

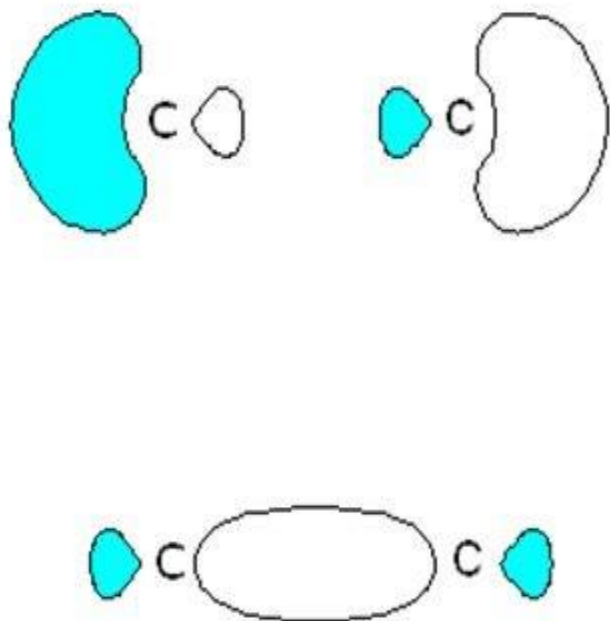
Az analitikai kémiai egyik legjelentősebb módszere, a **HPLC UV/VIS detektorokat** használ legelterjedtebben. A meghatározandó vegyületek UV/VIS spektrumainak ismerete alapvetően fontos a detektor hullámhossz(ak) kiválasztásához, a maximális érzékenységű módszer megválasztásához és a kvantitatív eredmény kiszámításához.

UV abszorpció az alapján működnek a szenzorok fontos csoportját jelentő **optódok**.

# UV/VIS abszorpciós folyamatok

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$  és  $\sigma \rightarrow \pi^*$  átmenetek: nagy energiájú átmenetek, az ún. vákuum UV ( $\lambda_{\max} < 150$  nm) tartományban. Rendszerint nem vizsgálják.
- $\pi \rightarrow \sigma^*$  átmenetek:  $\lambda_{\max}$  jellemzően a 150-250 nm tartományban
- $n \rightarrow \sigma^*$  nem-kötő (osztatlan) elektronok átmenetei,  $\lambda_{\max}$  jellemzően a 150-250 nm tartományban
- $n \rightarrow \pi^*$  és  $\pi \rightarrow \pi^*$  átmenetek : a leggyakrabban észlelt átmenetek szerves vegyületek UV/VIS spektrumában, amennyiben több telítetlen szerkezeti elemet és osztatlan elektrópárt tartalmaznak. Jellemző  $\lambda_{\max} = 200-600$  nm.
- Az átmenet létrejöttéhez szükséges az alap-és a gerjesztett állapot közti energiakülönbségnek megfelelő energiájú foton. Egy 300 nm-es maximumhoz tartozó átmenet energiája kb. 95 kcal/mol

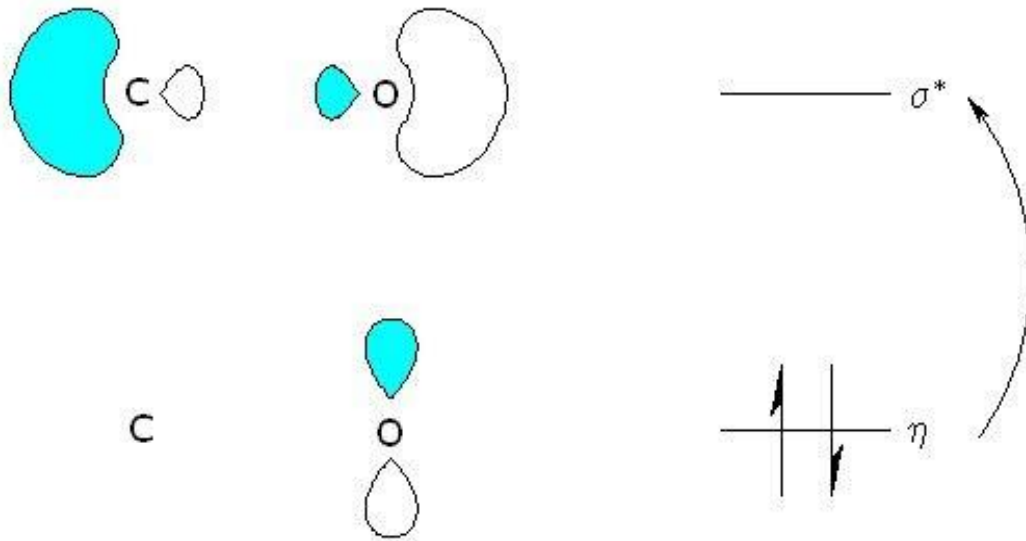
## $\sigma-\sigma^*$ átmenetek



Kromofór	$\lambda_{\max}$
Alkánok	$\sim 150$

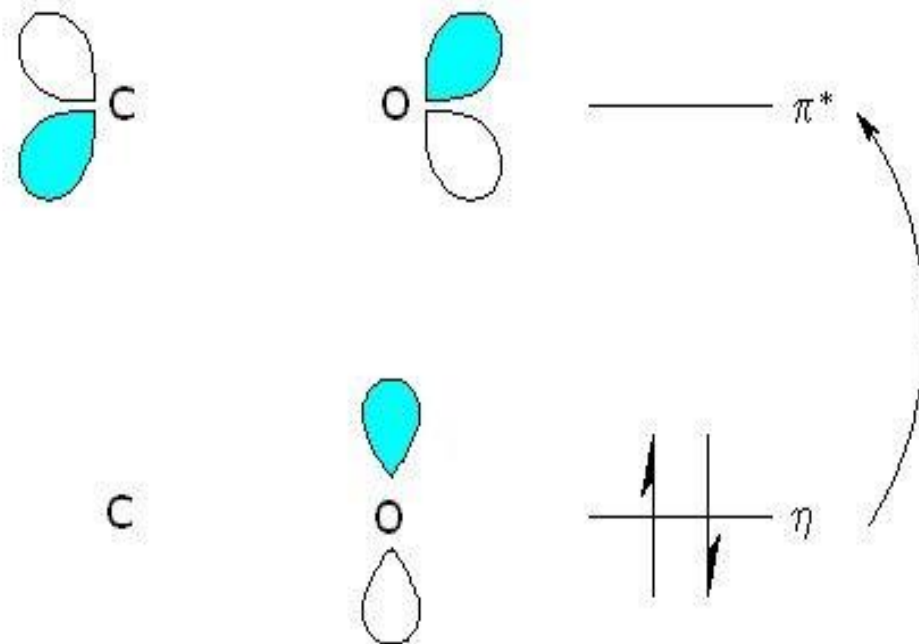


# $n-\sigma^*$ átmenetek



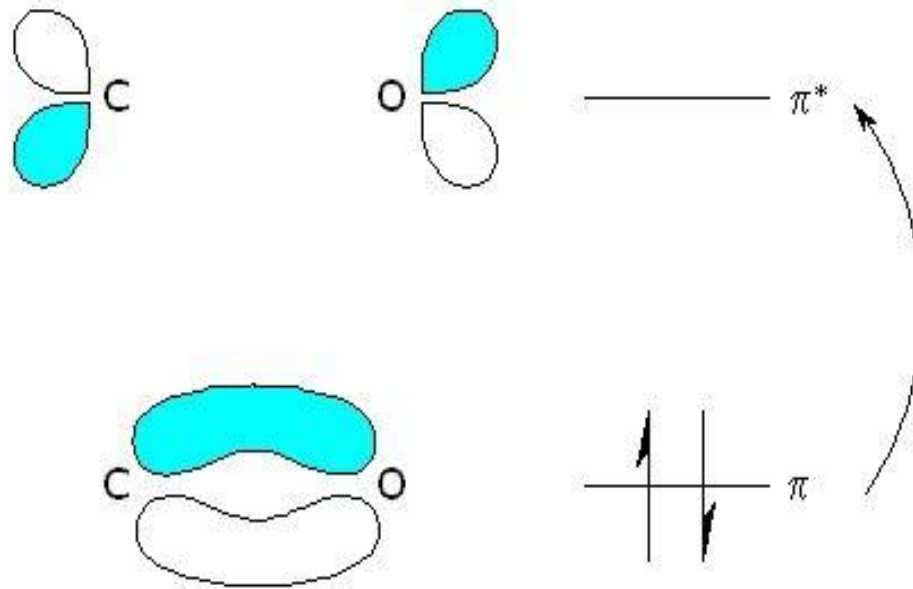
Kromofór	$\lambda_{\max}$
Alkoholok, éterek	~ 185
Aminok	~ 195
Kénvegyületek, C-SH, C-S-C	~ 195

# $n-\pi^*$ átmenetek



Kromofór	$\lambda_{\max}$
<b>C=O</b>	~ 285

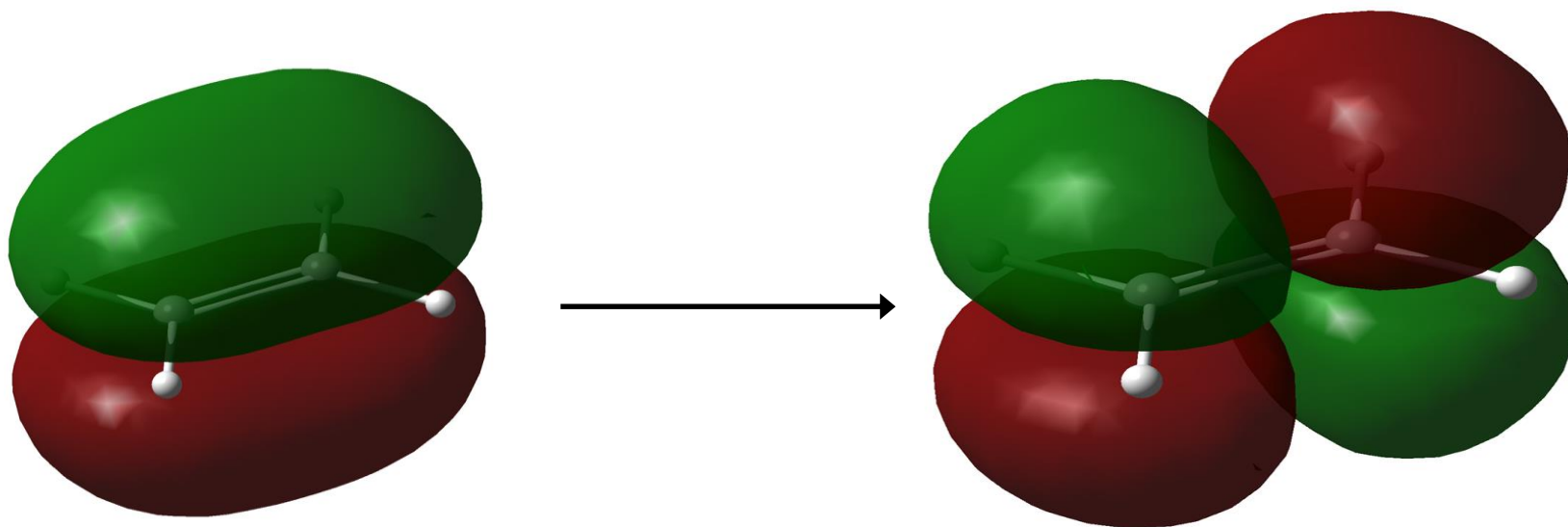
# $\pi-\pi^*$ átmenetek



Kromofór	$\lambda_{\text{max}}$
Alkének, C=C	~ 175
Alkinek, C $\equiv$ C	~ 170
Karbonil, C=O	~ 188

## $\pi-\pi^*$ átmenetek

Példa: etilén abszorpciója 168 nm hullámhosszon



$\pi-\pi^*$  átmenet, számítható félempirikus kvantumkémiai módszerekkel (ZINDO)

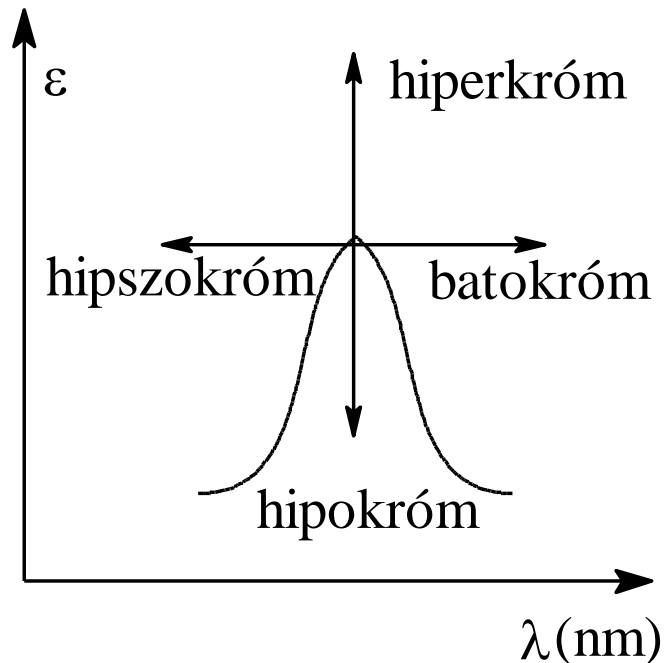
# Mérés

**Gáz:** jól észlelhetők az elektronátmeneteket kísérő rezgési átmenetek sávjai

**Oldat:**  $10^{-4} - 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>, sávok és sávrendszerek összefolynak (burkológörbe – anyag és oldószermolekulák közötti kölcsönhatások)

**Oldószer:** mérési tartományban ne abszorbeáljon!

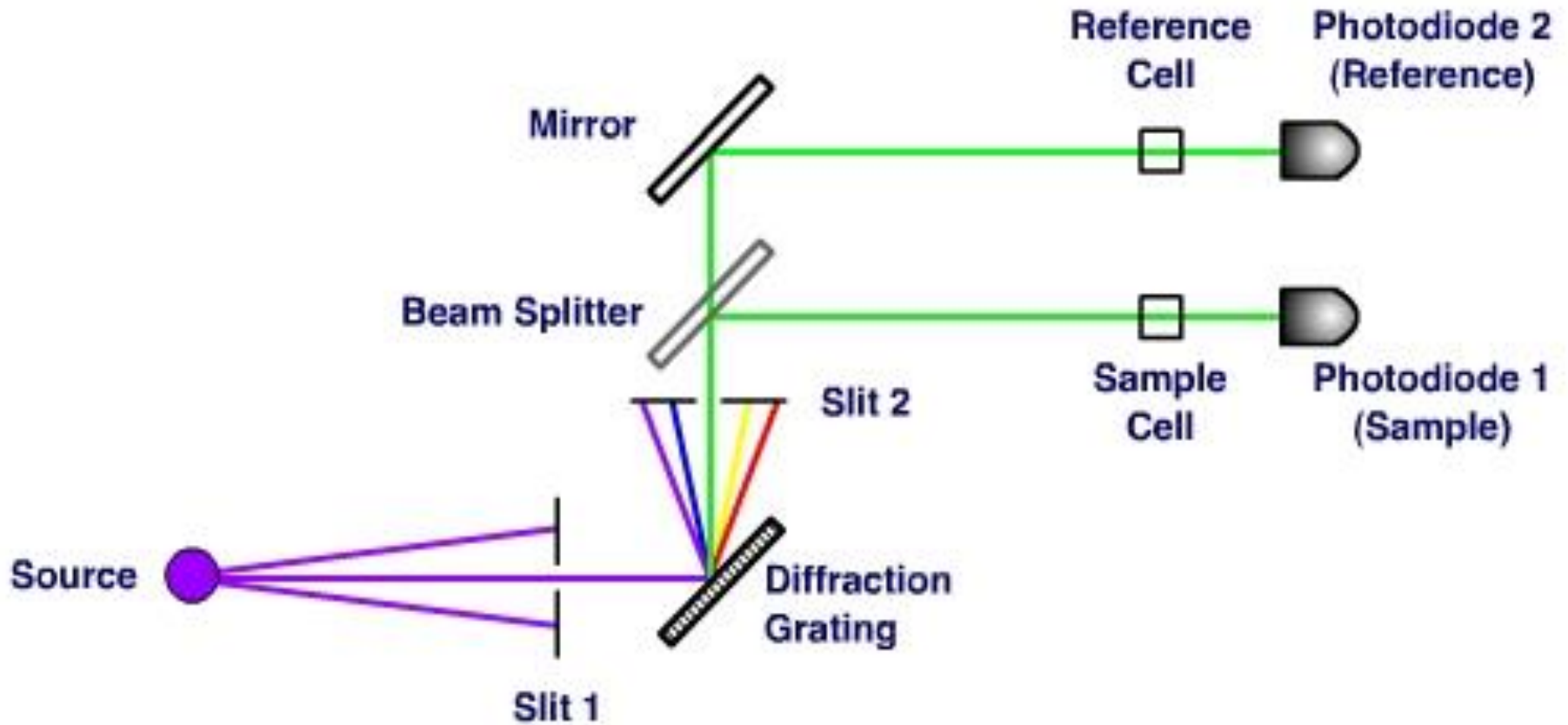
UV sávok helye és intenzitása szubsztitúció, ill. szolvatációs hatások eredményeként megváltozhat:



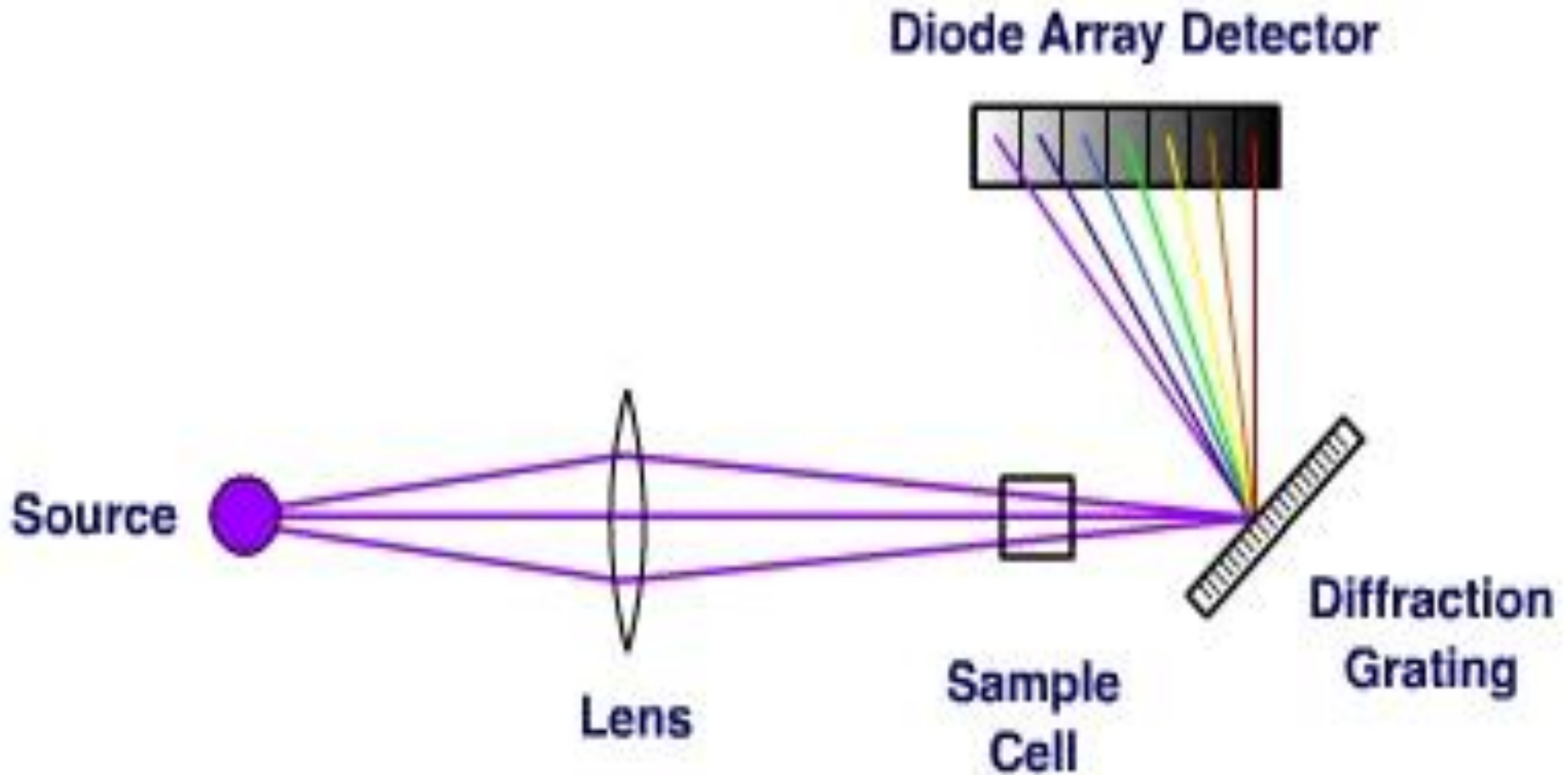
## Fontosabb UV/VIS oldószerek (minimum mérési hullámhossz határértékek)

Víz	191	THF	220
Acetonitril	190	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	235
Ciklohexán	195	CHCl <sub>3</sub>	245
Dietil-éter	215	CCl <sub>4</sub>	265
Etanol	204	Aceton	300
Hexán	195	Különböző pufferoldatok	
Metanol	201	egyedi megfontolás után	
Dioxán	220	(főleg HPLC célokra)	

# Kétsugárutas spektrofotométer elvi vázlatja

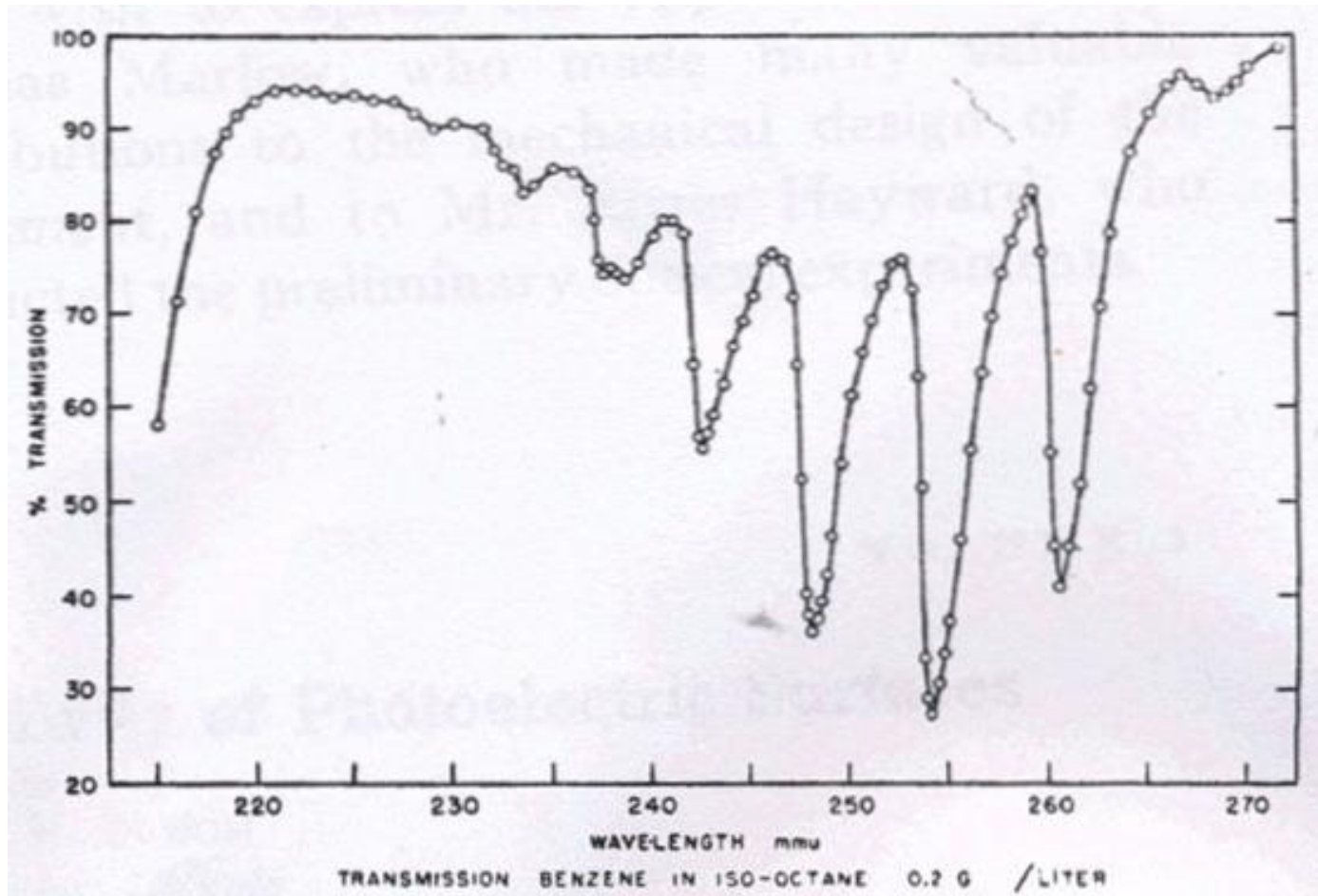


# Diódasoros spektrofotométer elvi vázlata



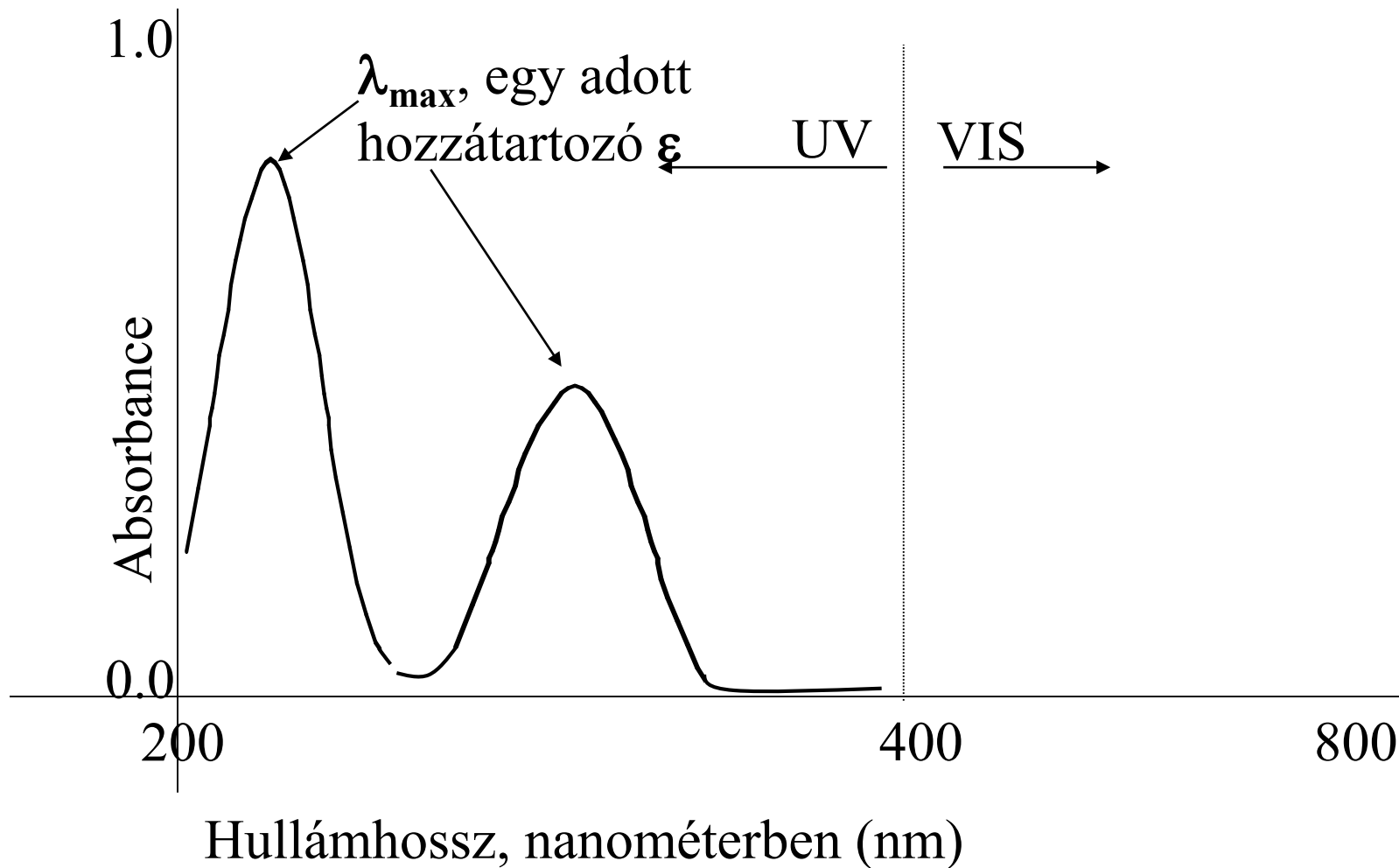


# Egy kis tudománytörténet

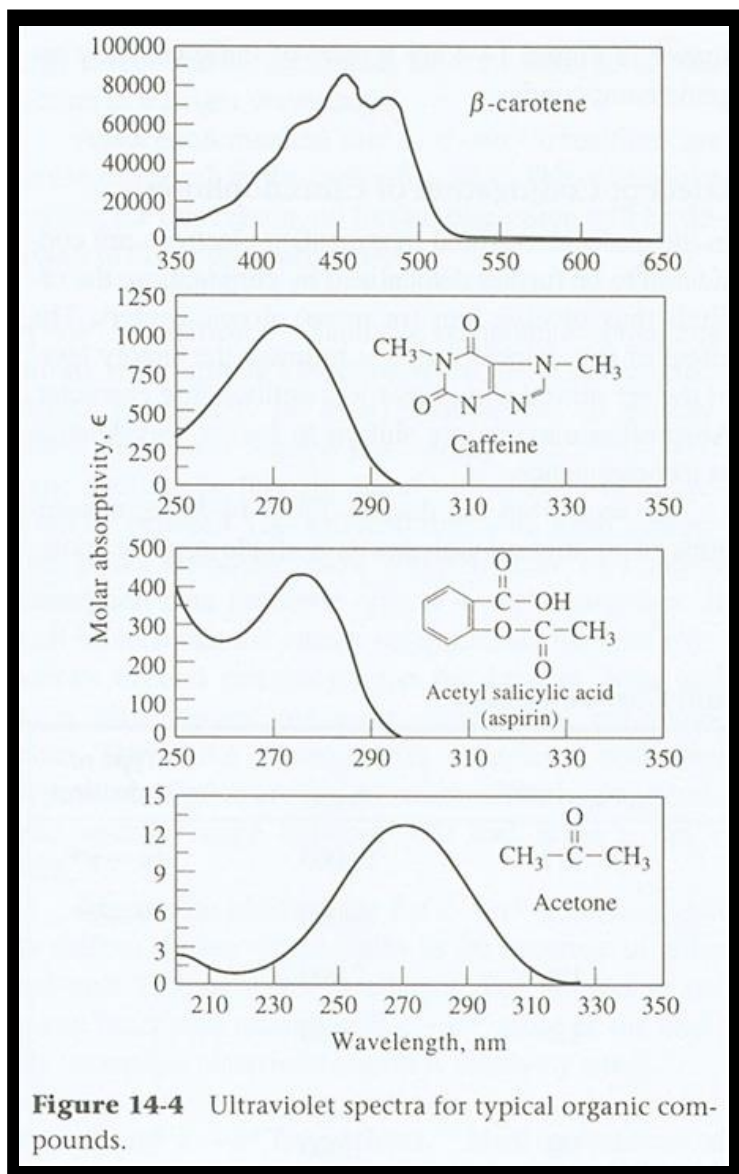


Cary, H. H.; Beckman, A. O., Jr. "A Quartz Photoelectric Spectrophotometer." *J. Opt. Soc. Am.* **1941**, 31, 682-689.

## Mit látunk egy spektrumban?



# A spektrumfelvétel gyakorlati eredménye



„A szerves vegyületek jelentős része abszorbeál az UV /VIS tartományban (tartalmaz kromofór szerkezeti elemet)”

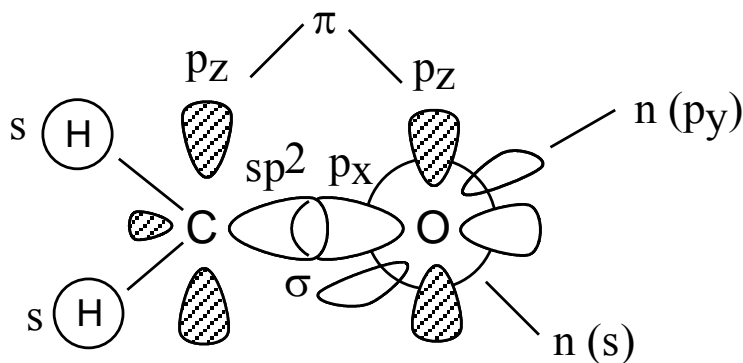
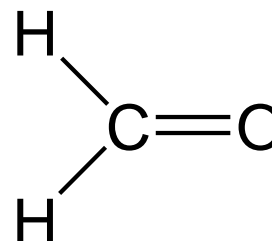
Az UV/VIS spektrumok nem túl jellegzetesek. A sávok néha számos átmenet szuperpozíciójából erednek.

Legtöbbször csak egy felületes értékelés adható – „a spektrum összhangban van a szerkezettel”, (de a minta szerkezete lehet akár eltérő (bár hasonló) is).

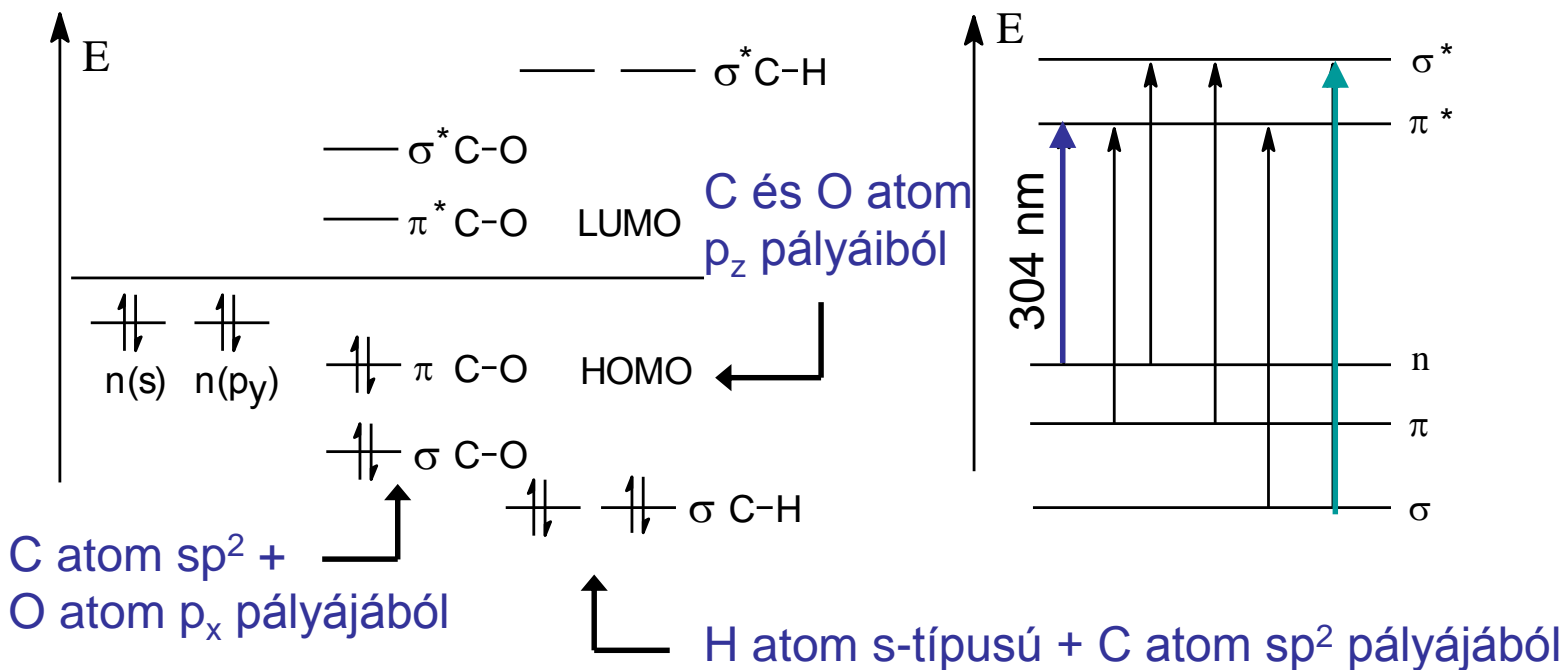
Ez az információ azonban nagyon sok esetben rendkívül hasznos lehet

# Ultraibolya spektroszkópia - elméleti alapok

Formaldehid molekula lehetséges átmenetei



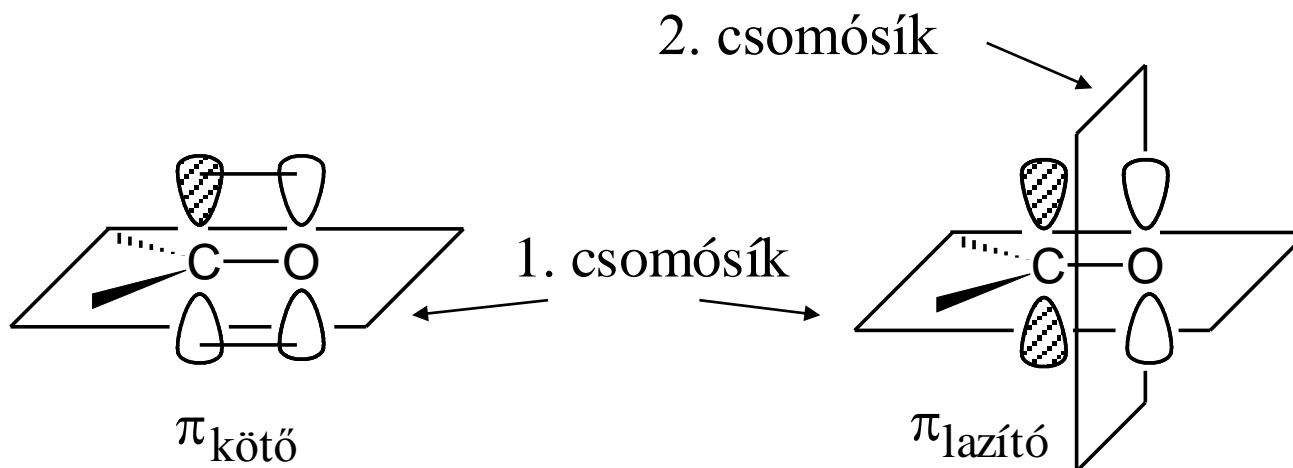
ultraibolya (UV)  
150 - 400 nm



## A kötő és a lazítópályák közötti különbség:

**Pauli-elv:** adott atomban vagy molekulában nem lehet két olyan elektron, amelynek minden kvantumállapota teljesen megegyezik, vagyis **egy kötőpályán legfeljebb két elektron lehet, ellentétes spinnel.**

**Csomósík:** a molekulának az a síkja, ahol elektronok nem tartózkodnak, vagyis az **elektronsűrűség zérus.**



# Elektronátmenetek megengedett vagy tiltott jellege: Kiválasztási szabályok

## 1. Spin kiválasztási szabály

- megengedett átmenet: szingulett  $\rightarrow$  szingulett (azonos spin multiplicitású állapot)
- tiltott átmenet: szingulett  $\rightarrow$  triplett (különböző spin multiplicitású állapot)

## 2. Pályaszelekciós vagy szimmetriaszelekciós szabály

- megengedett átmenet: olyan pályára, melynek ugyanolyan szimmetriája van, mint az alapállapot szimmetriája és amelynek több csomósíkja van, mint az alap állapotú pályának.
- tiltott átmenet: ortogonális, azaz egymásra merőleges pályák közti átmenetek pl.  $C=O \ n \rightarrow \pi^*$ .

## Abszorpciós sávok intenzitása

- megengedett átmenet ( $\epsilon \sim 10^3 - 10^4$ )
- tiltott átmenet ( $\epsilon \sim 0 - 10^2$ ), a hozzájuk tartozó sávok kis intenzitásúak vagy meg sem jelennek a spektrumban.

# Elektrongerjesztés valószínűségének mértéke

Abszorpció mértéke: **Integrált intenzitás** (jel alatti terület)

$$L = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_{\nu} d\nu \quad [\text{cm}^2\text{mol}^{-1}]$$

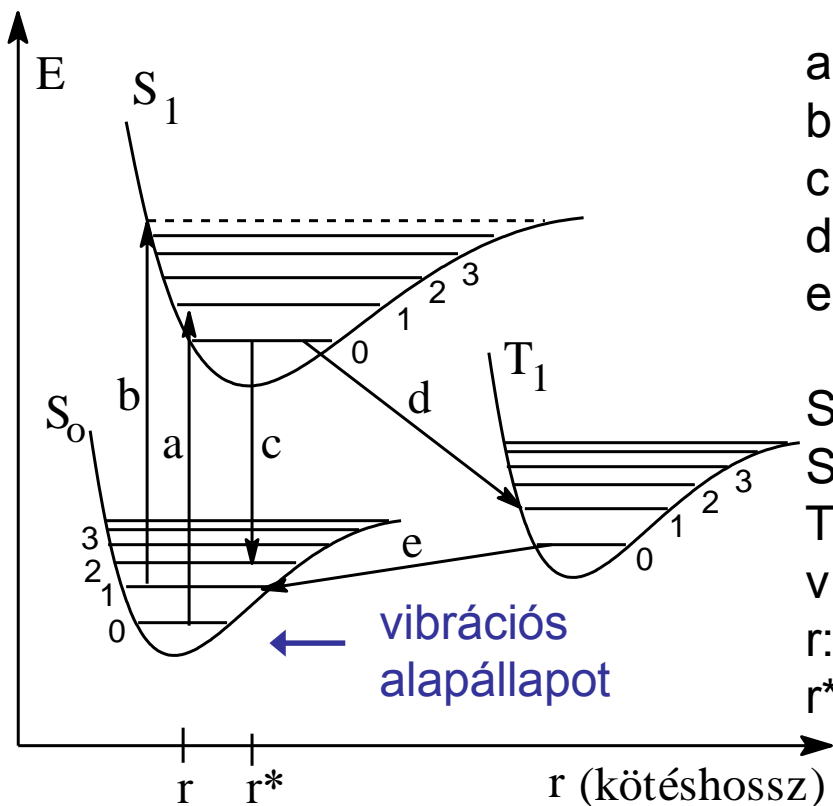
Elektrongerjesztés valószínűségének mértéke: **Oszcillátor erősség**

átmeneti elektromos dipólus momentum

$$f = \mu_{el}^2 = 3.3 \cdot 10^{-9} L = 3.3 \cdot 10^{-9} \int \epsilon_{\nu} d\nu$$

# Kéttatomos molekula potenciálgörbéje

Gerjesztett molekulák energia leadásának módjai



- a: gerjesztés, ( $10^{-13}$  s egy rezgés ideje)
- b: disszociáció
- c: fényemisszió (fluoreszcencia,  $10^{-10}$ - $10^{-6}$  s)
- d:  $S_1 \rightarrow T_1$  (spinkvantumszám változás)
- e: fényemisszió (foszforeszcencia,  $10^{-4}$ - $10^4$  s)

$S_0$ : szingulett alapállapot

$S_1$ : szingulett gerjesztett állapot

$T_1$ : triplett állapot

v: rezgési kvantumszám (0, 1, 2 ...)

r: egyensúlyi magtávolság

$r^*$ : magtávolság gerjesztett állapotban

gerjesztett állapotban az egyensúlyi magtávolság növekszik  
egyensúlyi állapotban az atomok közötti távolság a legkisebb energiájú állapotnak felel meg.

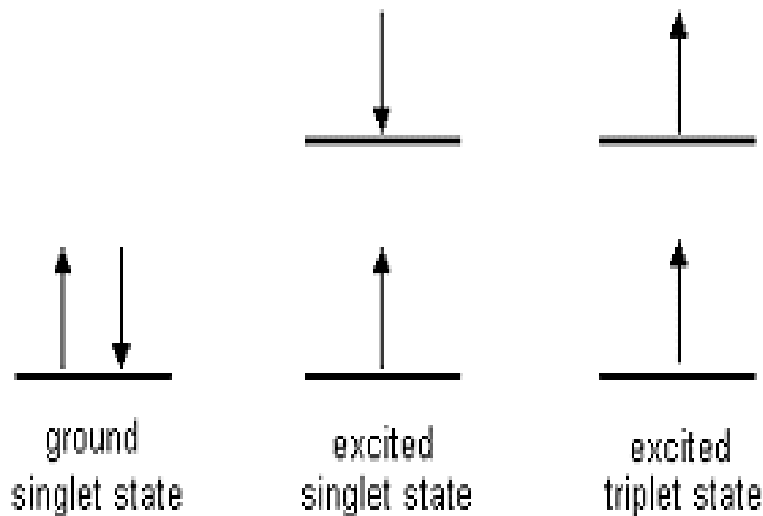


# Összetett elektronpálya változási folyamatok

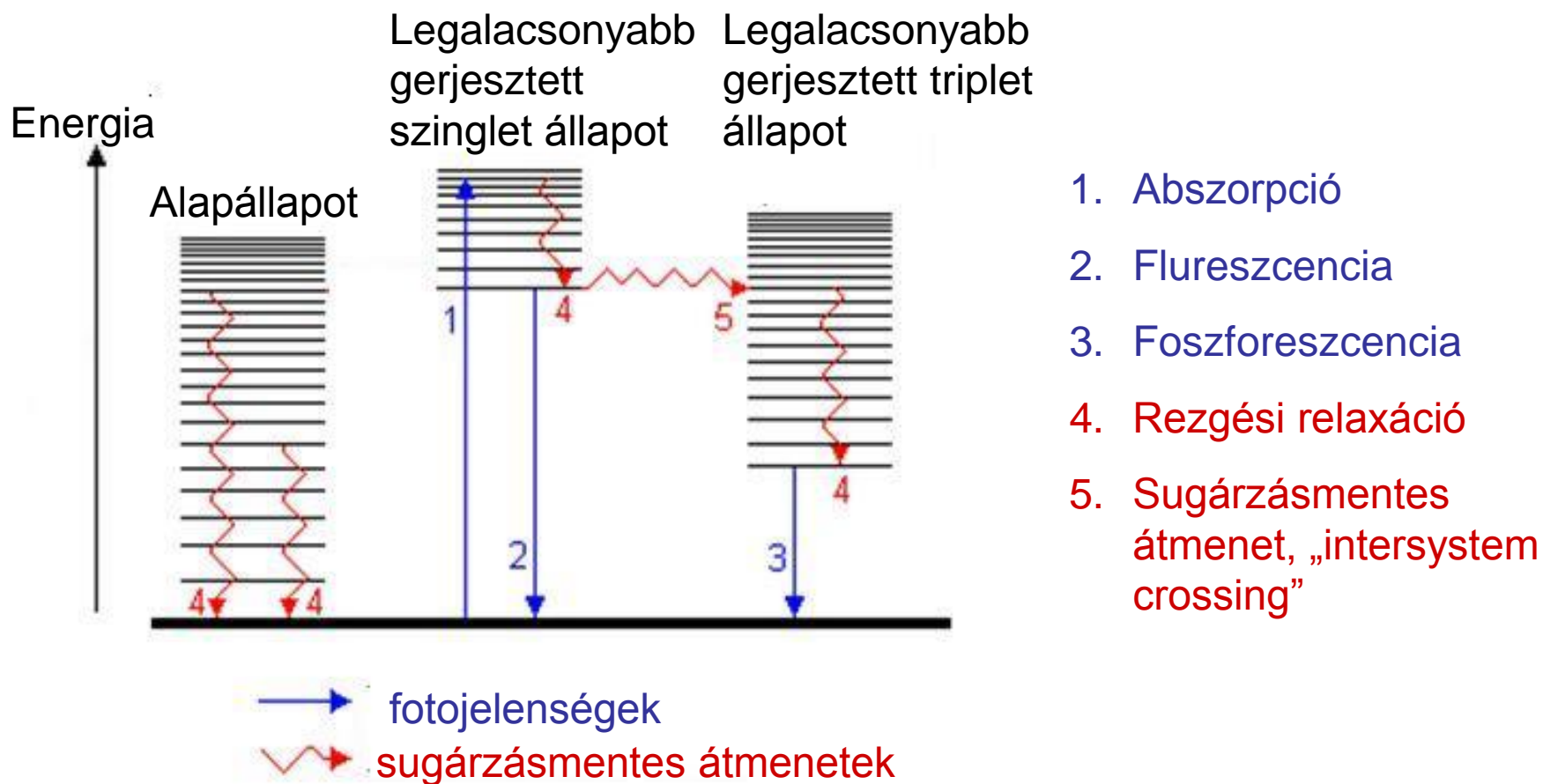
**Fluoreszcencia:** sugárzás abszorpciója, melyet egy emisszió követ. Visszatérés alapállapotba (legtöbb esetben), vagy egy alacsonyabb energiájú gerjesztett állapotba.. Nincs multiplicitás változás.

**Foszforeszcencia:** sugárzás abszorpciója, melyet egy sugárzásmentes folyamat során egy megváltozott multiplicitású, alacsonyabb energiájú állapotba való kerülés követ, ahonnan emisszió történik.

- **Szinglet állapot:** páros spinek. Nincs eredő impulzusmomentum és mágneses tér
- **Triplet állapot:** párosítatlan spinek. Van eredő impulzusmomentum és mágneses tér

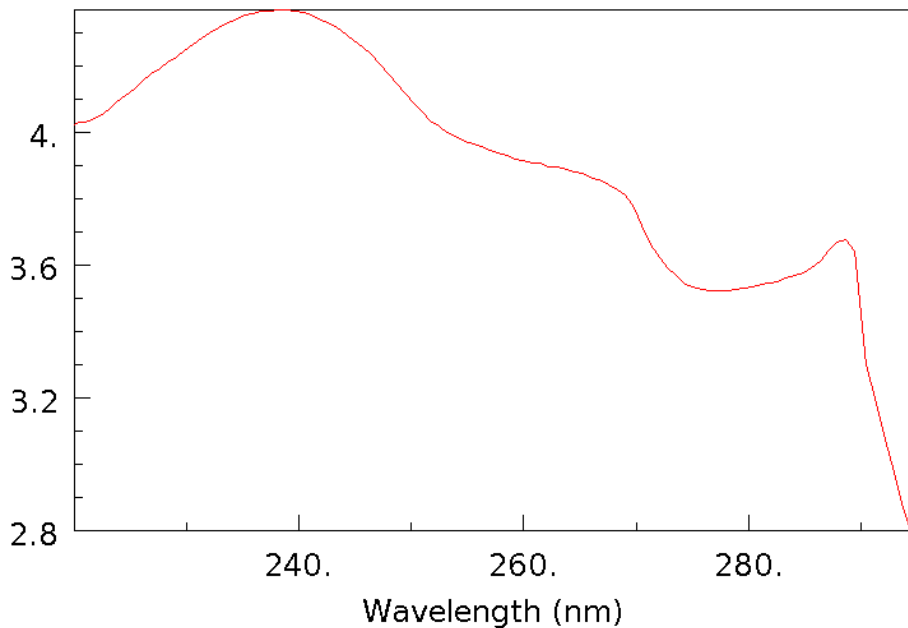


# Összetett elektronpálya változási folyamatok



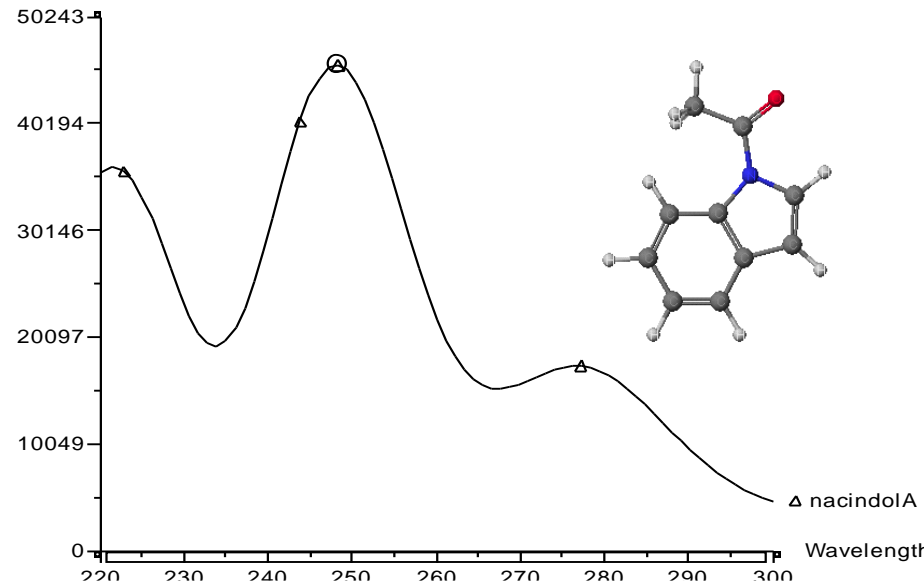
# UV/VIS spektrum kvantumkémiai számítása

N-Acetylindole  
UV/VIS SPECTRUM



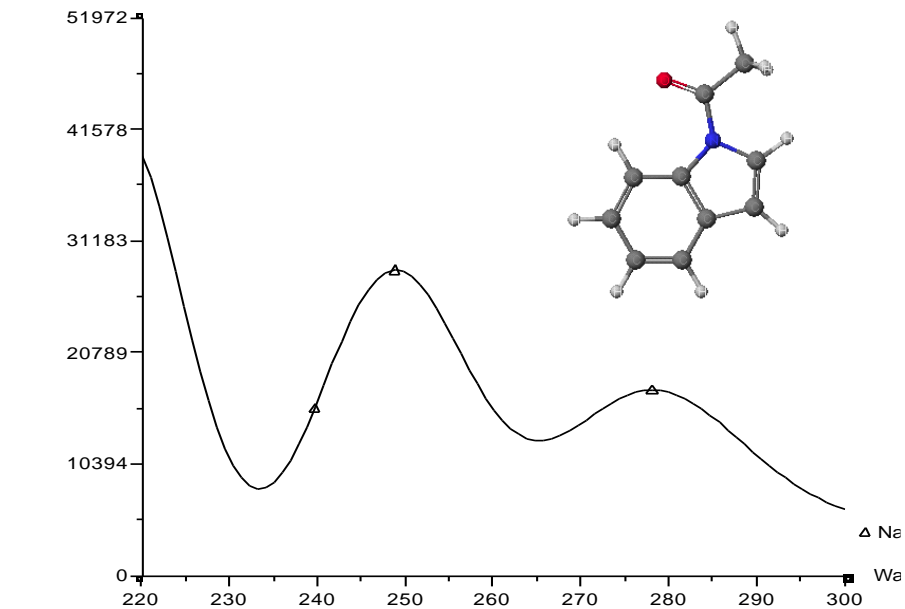
r Absorptivity (l/mol-cm)

Electronic Spectra



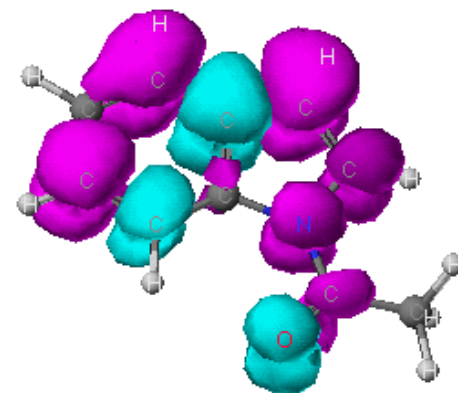
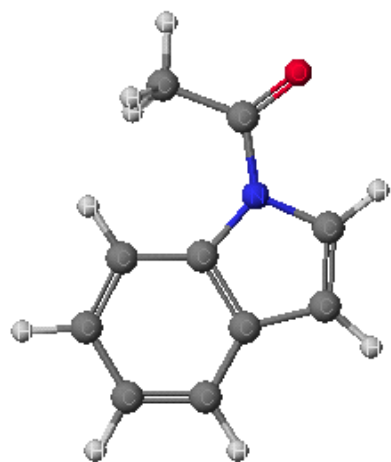
Molar Absorptivity (l/mol-cm)

Electronic Spectra

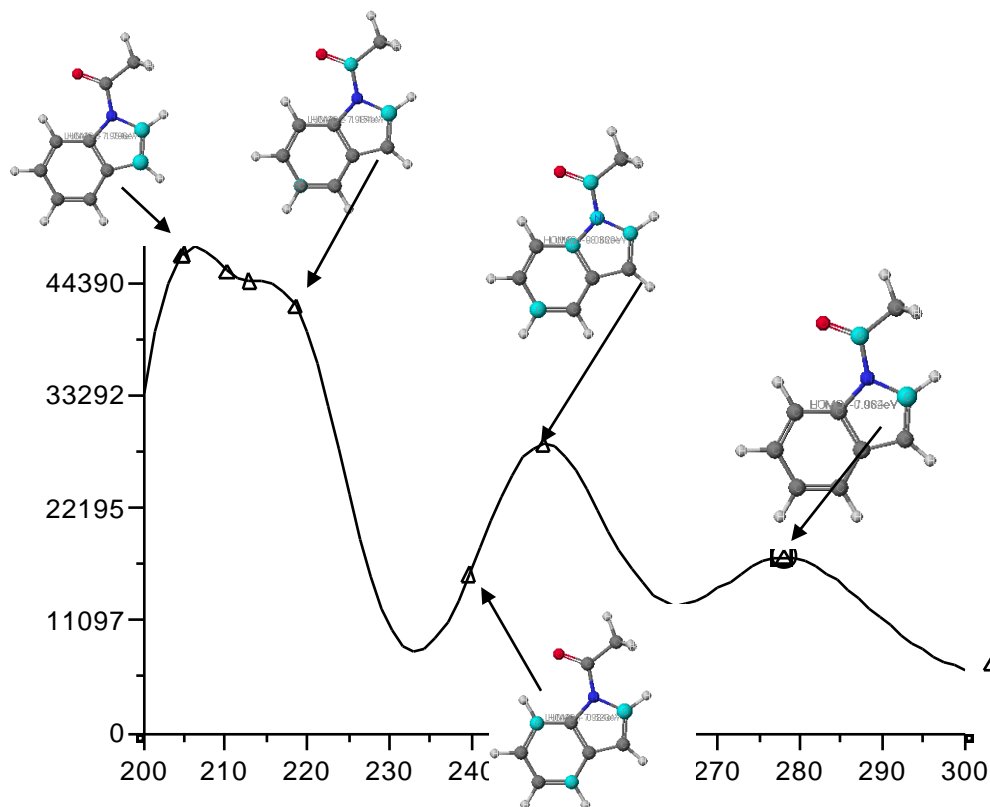


Félempirikus (MOPAC) és  
ZINDO

# A spektrumért felelős molekulapályák



280nm\_0->31 0.005

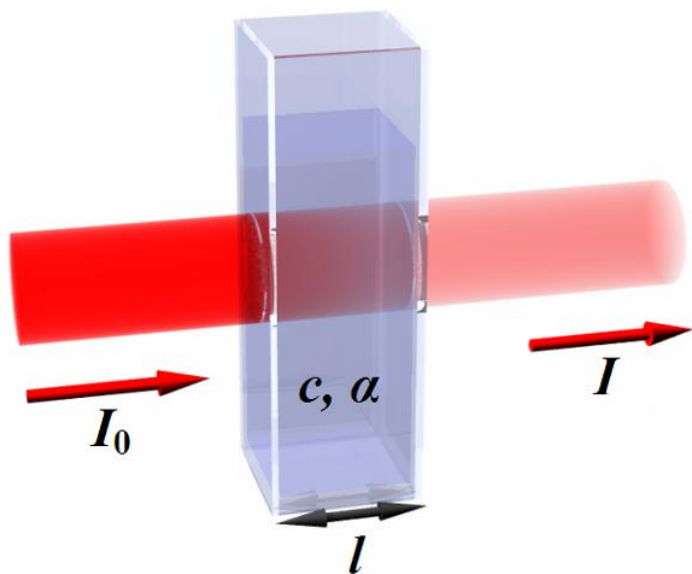


A jelzett atomok pályaatmenetei alkotják a sávok többségét

# A Lambert – Beer törvény

Párhuzamos, monokromatikus fénynyalábot átbocsátva a mintán, az abszorbeált hányad független a beeső sugárzás intenzitásától, az abszorpció mértéke csupán az abszorbeáló molekulák számával arányos. Az elnyelt energia mennyisége egyenlő a betöltött és a betöltetlen pályák közti energiakülönbséggel.

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$



$I_0$ : beeső fény intenzitása (párhuzamos, monokromatikus)

$I$ : küvettát elhagyó fény intenzitása

$A$ : abszorbancia

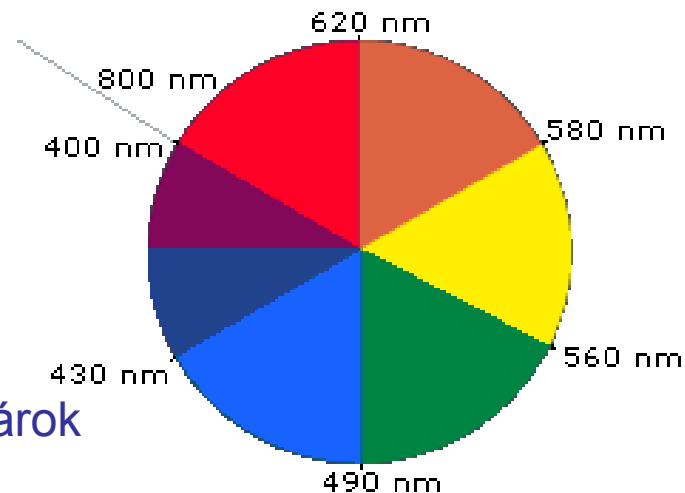
$\varepsilon$ : moláris abszorbancia, anyagi jellemző, molekulaszervezetre jellemző érték függ a besugárzott fény hullámhosszától is  
[dm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>]

$c$ : koncentráció (10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> mol/l)

$l$ : küvetta rétegvastagság [cm]

A minta által abszorbeált fény energiája (hullámhossza) a legmagasabb betöltött pályán lévő vegyértékelektron gerjesztési energiájának felel meg.  $\beta$ -karotin  
 $\lambda_{\max} = 455\text{nm}$ ,  $\varepsilon = 125\ 000$

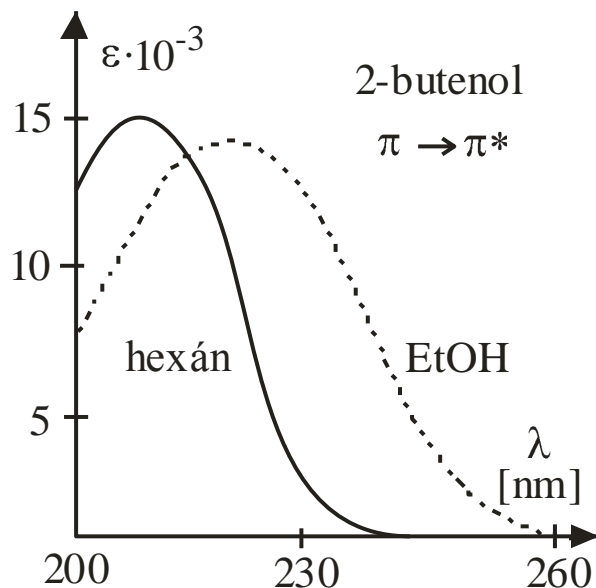
komplementer párok



Abszorbeált hullámhossz (nm)	Abszorbeált fény színe	Minta színe
400	ibolya	zöldessárga
425	indigókék	sárga
450	kék	narancs
490	kékeszöld	piros
510	zöld	bíbor
530	sárgászöld	ibolya
550	sárga	indigókék
590	narancs	kék
640	piros	kékeszöld
730	bíbor	zöld

# Oldószerhatás

## 2-butenol



C=C kettős kötés  $\pi \rightarrow \pi^*$  átmenete:

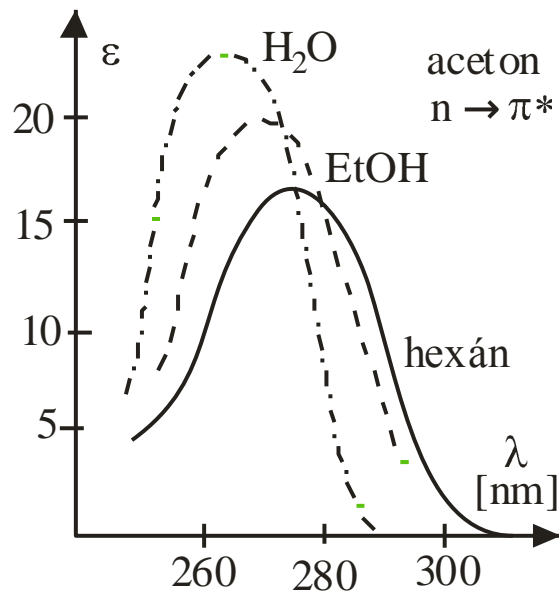
Alapállapotnál polárosabb gerjesztett állapotot az oldószerrel való kölcsönhatás stabilizálja.

Protikus oldószer a  $\pi^*$ -pálya energiáját csökkenti, a  $\pi \rightarrow \pi^*$  pályák energiakülönbsége kisebb lesz.

polárosabb oldószerben  $\pi \rightarrow \pi^*$  átmenet helye a spektrumban **batokróm** irányban tolódik el

# Oldószerhatás

## Aceton



Keton  $n \rightarrow \pi^*$  átmenete:

Protikus oldószerben az oxigén osztatlan elektronpárja hidrogén-hidat képez  $\rightarrow$   $n$ -pálya energiája csökken.  $\pi^*$ -pálya energiája változatlan.

$n \rightarrow \pi^*$  pályák energia különbsége protikus oldószerben nagyobb, mint aprotikus oldószerben esetén.

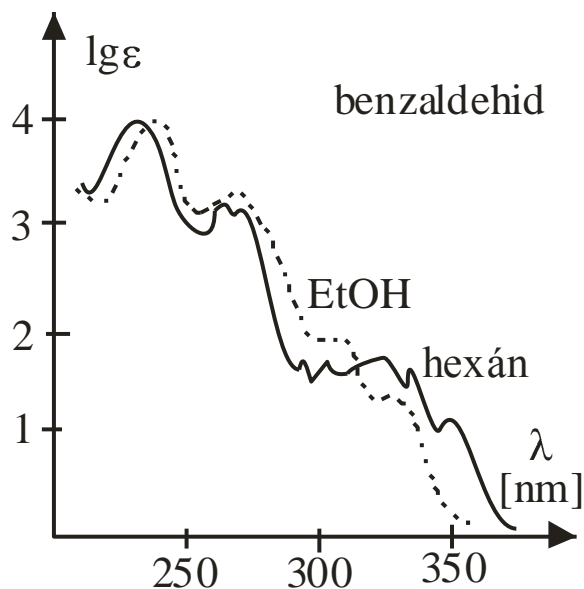


polárosabb oldószerben az  $n \rightarrow \pi^*$  átmenet helye a spektrumban **hipszokróm** irányba tolódik el



# Oldószerhatás

## Benzaldehid



**Aromás rendszer** esetén polaritás változás nem történik a gerjesztés hatására, spektrum ezen részei oldószercsere hatására **nem változnak**.

Az **aldehid-csoport** a keto-csoporthoz hasonlóan viselkedik, sávjai **hipszokróm** tolódnak el az oldószer polaritásának növelésével.

# UV spektroszkópiával vizsgálható csoportok és kötések

ultraibolya (UV)  
150 - 400 nm

## Kromofór:

Elektrongerjesztésben részt vevő könnyen gerjeszthető elektronokat tartalmazó atomcsoportok (pl. C=O, C=N, -NO<sub>2</sub>, Aril, C=C, N=N, SO<sub>2</sub>).

## Auxokróm csoportok:


Az önmagukban jól detektálható UV sávot nem adnak, de a kromofórral kölcsönhatásba lépve (induktív, mezomer vagy sztérikus effektus) megváltoztatják annak abszorpciós hullámhosszát és a sáv intenzitását (pl. OH, OR, NH<sub>2</sub>, halogének).

# Egyszeres kötések

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  UV spektroszkópiával nem vizsgálhatók.

$n \rightarrow \sigma^*$  C–I, S–S kötés: a magános elektronpárok nagy energiája miatt gerjeszthető,

O–O: 200 nm alatti méréseknél inert (pl. nitrogén) atmoszférában.

Egyszeres kötés	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
C–O	185	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
C–N	200	3000	$n \rightarrow \sigma^*$
C–S	200	2000	$n \rightarrow \sigma^*$
C–Br	200	300	$n \rightarrow \sigma^*$
C–I	260	500	$n \rightarrow \sigma^*$
–O–O–	200		$n \rightarrow \sigma^*$
–S–S–	250-330	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
	265	50	$n \rightarrow \sigma^*$

szigma( $\sigma$ ) elektronok			
CH <sub>4</sub>	C–H	3s	125 nm
H <sub>3</sub> C–CH <sub>3</sub>	C–H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135 nm

n elektronok			
$n \rightarrow \sigma^*$	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
CH <sub>3</sub> –OH	183	150	gőz
	177	190	hexán
H <sub>2</sub> O	167	1480	gőz
	176	1250	hexán
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	184	2510	gőz
	172	2500	gőz
	190	600	
	180	6000	gőz
EtSEt	194	4600	hexán
	215	1600	
Et <sub>2</sub> N	199	3950	hexán
CH <sub>3</sub> -Cl	173	200	gőz
CH <sub>3</sub> -Br	204	180	gőz
CH <sub>3</sub> -I	257	230	gőz

# Kettős kötések

**Etilén:** abszorpció a távoli UV tartományban. n-elektronnal rendelkező atomok az etilénkötéshez kapcsolódva batokróm eltolódást okoznak. Alkilszubsztitúció hatása hasonló.

## **Karbonilcsoport C=O:**

$n \rightarrow \pi^*$  átmenete az UV tartományba esik (~300 nm), de intenzitása kicsi (tiltott átmenet)

$n \rightarrow \sigma^*$ ;  $\pi \rightarrow \pi^*$  átmenete UV tartomány alsó szélére esnek (190 és 160 nm), nagy intenzitású (megengedett).

## **Tiokarbonil vegyületek C=S:**

a kén atom nagyobb számú elektronja miatt a magános elektronpár nagyobb energiájú pályára kerül, így gerjesztéséhez kisebb energia szükséges (batokróm eltolódás, UV-val jól vizsgálható, színes vegyületek)

## **Azometincsoport C=N:**

C=O csoporthoz hasonló, de nagyobb energia kell a gerjesztéshez.

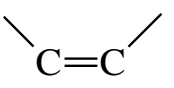
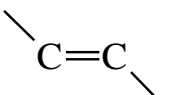
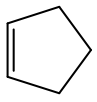
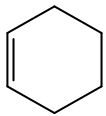
## **Észterek COOR:**

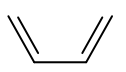
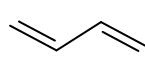
ketonokhoz képest az észterek  $n \rightarrow \pi^*$  átmenete hipszokróm eltolódású.

Kettős kötés	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
C=C	190	9000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=O	280	20	$n \rightarrow \pi^*$
	190	2000	$n \rightarrow \sigma^*$
	160		$\pi \rightarrow \pi^*$
COOR	205	50	$n \rightarrow \pi^*$
	165	2000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=N	250	200	$n \rightarrow \pi^*$
C=N-OH	193	2000	$n \rightarrow \pi^*$
C=S	500	10	$n \rightarrow \pi^*$
	240	9000	$\pi \rightarrow \pi^*$
C=N <sub>2</sub>	350	5	$n \rightarrow \pi^*$
-N=N-	340	10	$n \rightarrow \pi^*$
	240		
>S=O-	210	2000	

Kettős kötés	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
N=O	673	20	$n \rightarrow \pi^*$
	300	100	$n \rightarrow \pi^*$
-ONO	310-390	30	$n \rightarrow \pi^*$
	220	1000	
NO <sub>2</sub>	330	10	$n \rightarrow \pi^*$
	280	20	
-ONO <sub>2</sub>	260	20	$n \rightarrow \pi^*$
-SCN	245	100	$n \rightarrow \pi^*$
-NCS	250	1000	
-C-N <sub>3</sub>	280	30	$n \rightarrow \pi^*$
	220	150	

Hármas kötés	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
-C≡C-	175	8000	$\pi \rightarrow \pi^*$

$\pi$ elektronok			
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	168	10000	gőz
	162	15000	hexán
$\text{CH}_2=\text{CHR}$	175	13000	gőz
$\text{CH}_2=\text{CR}_2$	187	9000	gőz
	176	13000	gőz
	180	12000	gőz
	180	1400	gőz
	183	7200	c.hexán

$\pi$ elektronok			
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
$\text{CH}_2=\text{CHOMe}$	190	10000	hexán
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	185	10000	hexán
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	24000	éter
	253		homoannuláris dién
	214		heteroannuláris dién

Tanulság : UV/VIS spektroszkópiával leghatékonyabban olyan vegyületek vizsgálhatók, ahol az elektronrendszerben számottevő **konjugáció** jön létre

1. Diének
2. Enonok
3. Aromás, heteroaromás vegyületek

# Diének

A dién kromofórral kölcsönhatásban lévő auxokróm csoportok különböző mértékben befolyásolják a gerjesztési energia nagyságát. A szubsztituáltság foka és a kettős kötések geometriai viszonyai alapján **empirikus szabály** állítható fel.

$\pi$ elektronok			
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	21000	EtOH
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	223	25000	EtOH
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	228	25000	EtOH
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	242	26000	EtOH
$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-\text{CCH}_3=\text{CH}_2$	226	20300	EtOH
	253	homoannuláris dién	
	214	heteroannuláris dién	



# Konjugált poliének

Kettős kötések konjugációja az 1,3-butadiénben batokróm eltolódást okoz az etilén spektrumához képest.

A konjugációs lánc további kettős kötésekkel való növelése tovább csökkenti a gerjesztési energiát.

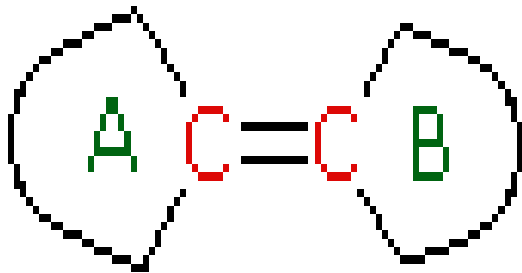
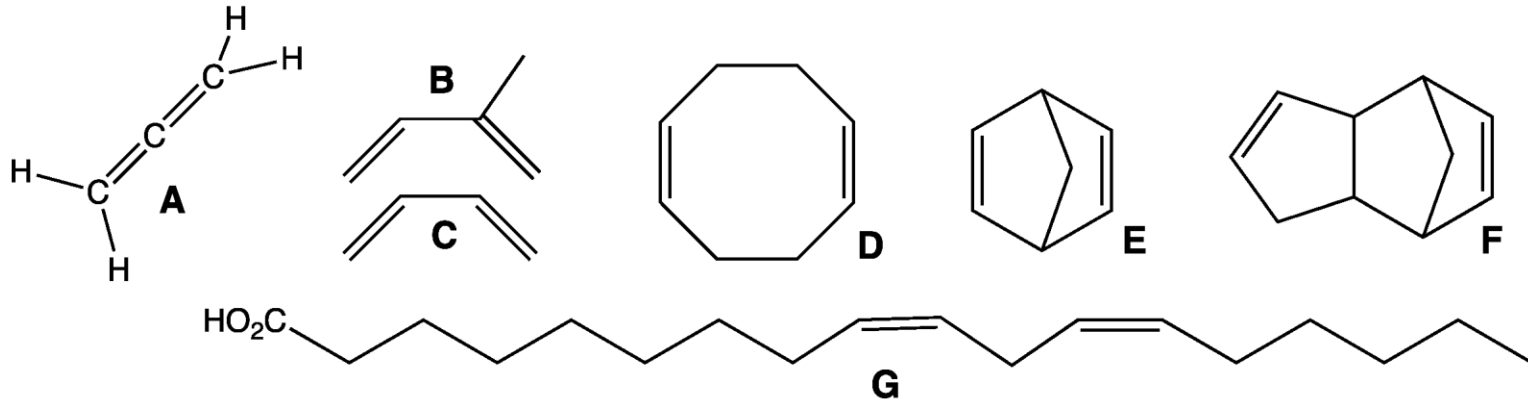
**Batokróm eltolódás** (kettős kötésenként ca. +30 nm). Nyolc konjugált kettős kötés esetén  $\lambda_{\max}$  értéke 400 nm felett (színes vegyületek).

n	2	3	4	5	6	7	8	9
$\lambda_{\max}$ [nm]	217	268	304	334	364	390	410	447

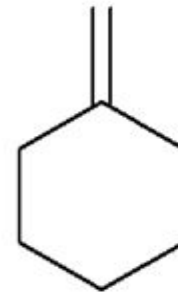
színes  
vegyületek

# $\lambda_{\max}$ empirikus számítása (Woodward, Fieser)

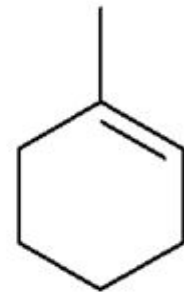
Néhány értelmezési tudnivaló:



A két gyűrű miatt két exo-inkrementumot kell figyelembe venni!



exo



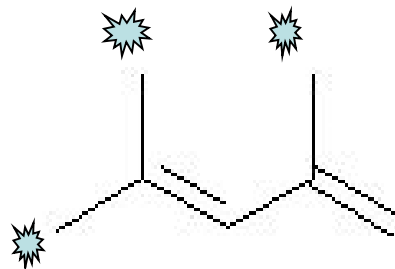
endo

# $\lambda_{\max}$ empirikus számítása

Abszorpciós maximumok becslése. Számítás táblázatok segítségével

## Diének:

Alapértékek:	
gyűrűs heteroannuláris dién:	214 nm
gyűrűs homoannuláris dién:	253 nm
további C=C konjugáció:	30 nm
alkil vagy gyűrűmaradék:	5 nm
exociklusos C=C:	5 nm
O-acil:	0 nm
O-alkil:	5 nm
S-alkil:	30 nm
Cl, Br:	~5 nm
N-(alkil) <sub>2</sub> :	60 nm



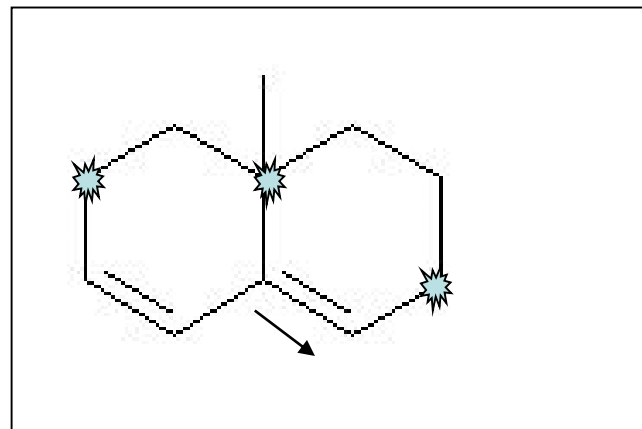
Alapérték (A)	214 nm
3 x alkilszubszt. gyűrűmarad	15 nm
számított:	229 nm
mért:	232 nm

# $\lambda_{\max}$ empirikus számítása

Abszorpciós maximumok becslése. Számítás táblázatok segítségével

## Diének:

Alapértékek:	
gyűrűs heteroannuláris dién:	214 nm
gyűrűs homoannuláris dién:	253 nm
további C=C konjugáció:	30 nm
alkil vagy gyűrűmaradék:	5 nm
exociklusos C=C:	5 nm
O-acil:	0 nm
O-alkil:	5 nm
S-alkil:	30 nm
Cl, Br:	~5 nm
N-(alkil) <sub>2</sub> :	60 nm



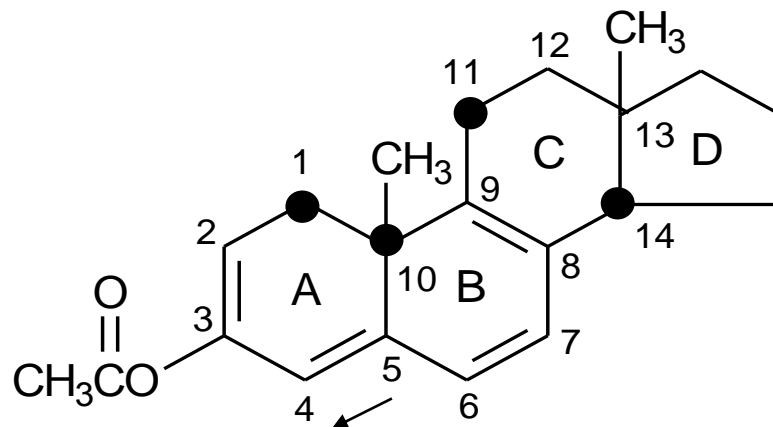
Alapérték (A)	214 nm
exo C=C ( $\Delta$ 5,6 A-hez)	5 nm
Alkilszubszt. gyűrűmarad. (2,7,10)	15 nm
számított:	234 nm
mért:	235 nm

# $\lambda_{\max}$ empirikus számítása

Abszorpciós maximumok becslése. Számítás táblázatok segítségével.  
(**Woodward, Fieser**)

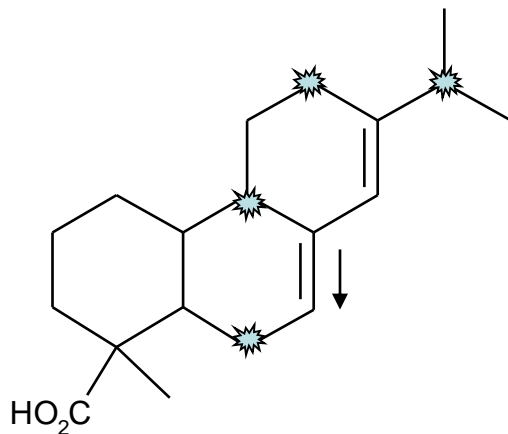
## Diének:

Alapértékek:	
gyűrűs heteroannuláris dién:	214 nm
gyűrűs homoannuláris dién:	253 nm
további C=C konjugáció:	30 nm
alkil vagy gyűrűmaradék:	5 nm
exociklusos C=C:	5 nm
O-acil:	0 nm
O-alkil:	5 nm
S-alkil:	30 nm
Cl, Br:	~5 nm
N-(alkil) <sub>2</sub> :	60 nm

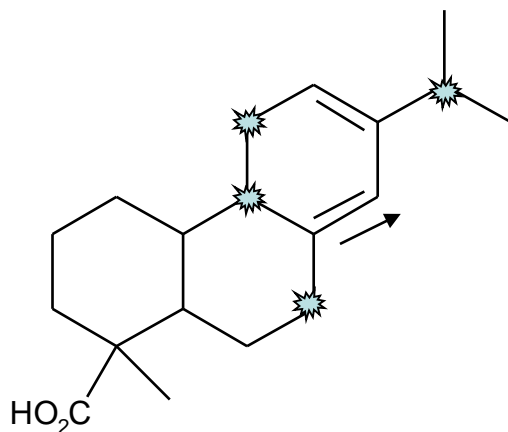


Alapérték (A)	253 nm
2 további C=C ( $\Delta$ 6,7; 9,8)	60 nm
exo C=C ( $\Delta$ 4,5 B-hez)	5 nm
5 alkilszubszt. gyűrűmarad. (1,10,10,11,14)	25 nm
számított:	343 nm
mért:	342 nm

# Izomerek megkülönböztetése

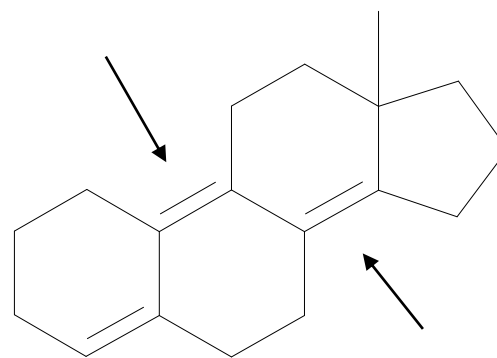
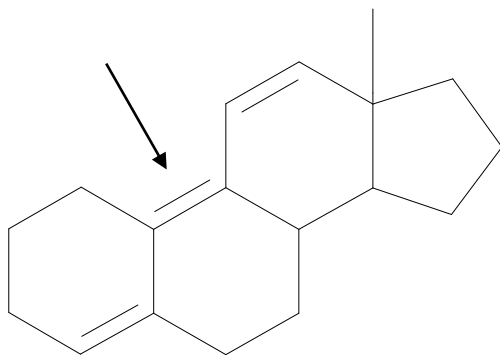


Alapérték	214
4 x alkil szubsztitúció	20
exo kettőskötés	5
Összesen	239
Mért érték	238



Alapérték	253
4 x alkil szubsztitúció	20
exo kettőskötés	5
Összesen	278
Mért érték	274

# Modellek az *exo*-inkrementum kétszeres figyelembevételéhez



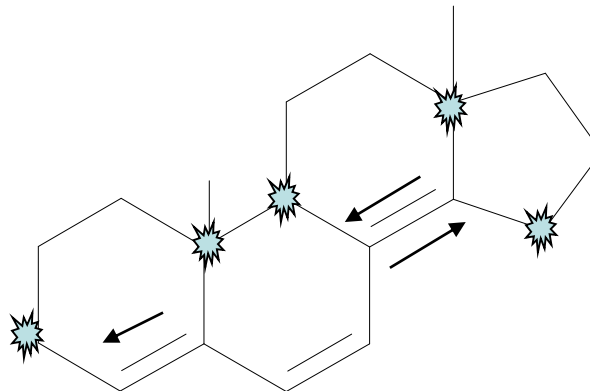
A nyíllal jelölt kettőskötések két gyűrűben is *exo*-helyzetűek!

# $\lambda_{\max}$ empirikus számítása

Abszorpciós maximumok becslése. Számítás táblázatok segítségével.  
(**Woodward, Fieser**)

## Diének:

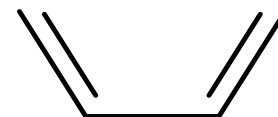
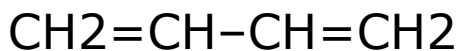
Alapértékek:	
gyűrűs heteroannuláris dién:	214 nm
gyűrűs homoannuláris dién:	253 nm
további C=C konjugáció:	30 nm
alkil vagy gyűrűmaradék:	5 nm
exociklusos C=C:	5 nm
O-acil:	0 nm
O-alkil:	5 nm
S-alkil:	30 nm
Cl, Br:	~5 nm
N-(alkil) <sub>2</sub> :	60 nm



Alapérték (A)	214 nm
további C=C ( $\Delta$ 8,14)	30 nm
3 exo C=C	15 nm
5 alkilszubszt. gyűrűmarad. (3, 9,10,13,15)	25 nm
számított:	284 nm
mért:	283 nm



# Konformációs megfontolások



gyűrűs  
heteroannuláris  
dién

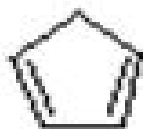
buta-1,3-dién

gyűrűs  
homoannuláris  
dién:

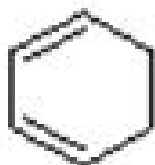
214 nm

217 nm

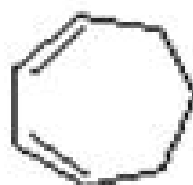
253 nm



244  
(2,500)



256  
(8,000)



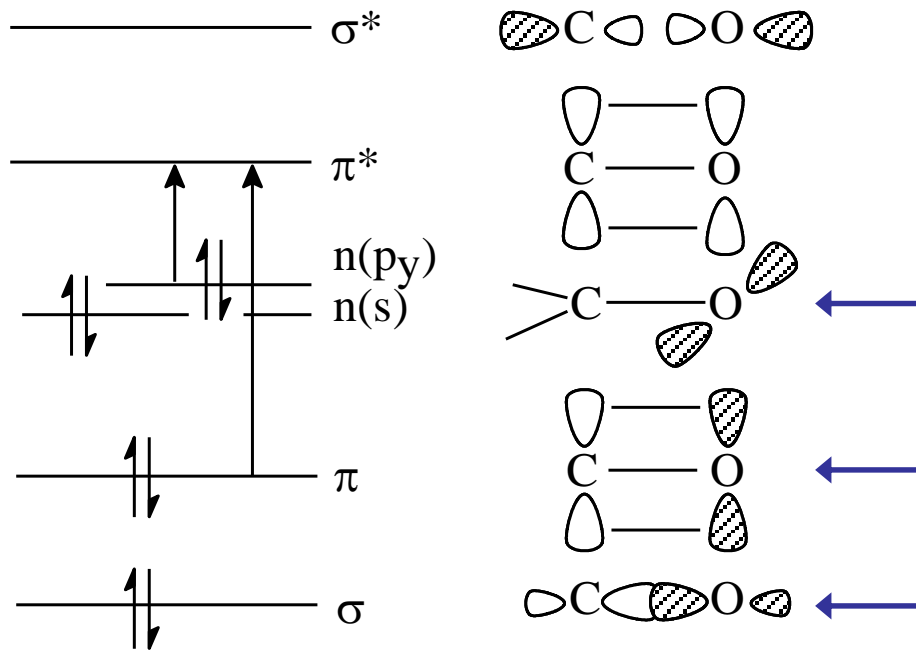
248  
(7,400)



228  
(5,600)

# Karbonil kromofór

Az UV besugárzás során a legmagasabb betöltött  $n(p_y)$  nemkötő pályán lévő elektronok kerülnek a  $\pi^*$  lazító pályára. Az  $n \rightarrow \pi^*$  átmenet az egymásra merőleges (ortogonális) pályák között csak kis valószínűséggel mehet végbe (tiltott átmenet). A  $\pi \rightarrow \pi^*$  átmenet megengedett, mivel mind a  $\pi$ , mind a  $\pi^*$  orbitálok azonos síkban vannak.

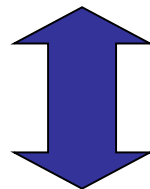


$n(s)$  s-karakterű, gömbszimmetrikus pálya és  $n(p)$  p-karakterű, fekvő nyolcas alakú pálya

szén- és az oxigén atomok álló nyolcas alakú  $p_z$  pályáiból

átfedő, kötés irányú fekvő nyolcas alakú s-pályákból

**Aceton** spektrumában (formaldehiddel összehasonlítva) az elektronküldő metil-csoport hatására az  $n \rightarrow \pi^*$  átmenet **hipszokróm** irányba tolódik el.



Az **elektronküldő csoportok** a kettős kötéssel való konjugáció következtében általában **batokróm** eltolódást okoznak.

A gerjesztés során  $\pi^*$  lazító pályán az elektron a C és az O atom között (részben a szénatomon, részben az oxigén atomon) foglal helyet. Mivel a gerjesztés előtt az elektron csak az O atomhoz tartozott, az elmozdulás iránya  $O \rightarrow C$  lesz. A szénatomhoz kapcsolódó elektronküldő

szubsztituens az  $O \rightarrow C$  elmozdulást gátolja, így nagyobb energiát kell befektetni az  $n \rightarrow \pi^*$  átmenet során.

Karbonilvegyületek $n \rightarrow \pi^*$ átmenetei			
	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	
H-CO-H	295	10	gőz
CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	279	10	gőz

↑ hipszokróm eltolódás

# Szubsztituens hatások a karbonil csoport elektronátmeneteire

## 1. alkil szubsztituens

$n \rightarrow \pi^*$  hipszokróm eltolódás (oxigénről a szénre tevődik át a töltés, amit az alkil gátol)

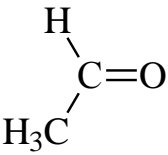
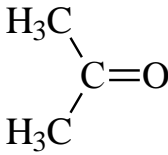
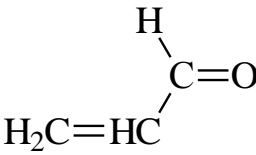
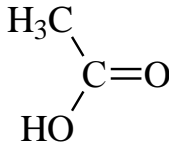
$\pi \rightarrow \pi^*$  batokróm eltolódás (elsősorban az alapállapot energiáját növeli az alkil)

## 2. kettős kötés

$n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  batokróm eltolódás

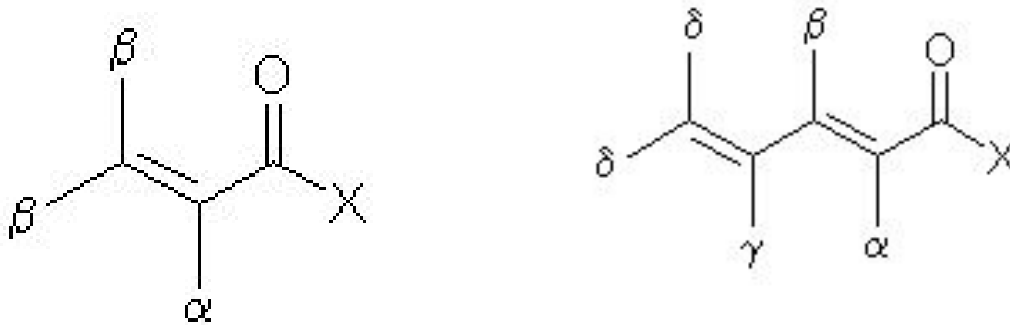
## 3. elektronszívó csoport ( $-I_{\text{eff}}$ )

$n \rightarrow \pi^*$  hipszokróm eltolódás (sav, észter, amid, savhalogenid: OH, OR, NH<sub>2</sub>, halogén a  $\pi^*$ -pálya energiáját növeli)

								
	<b>acetaldehyd</b>		<b>aceton</b>		<b>akrilaldehyd</b>		<b>ecetsav</b>	
	<b>nm</b>	<b><math>\epsilon</math></b>	<b>nm</b>	<b><math>\epsilon</math></b>	<b>nm</b>	<b><math>\epsilon</math></b>	<b>nm</b>	<b><math>\epsilon</math></b>
$\pi \rightarrow \pi^*$	165		189	900	203	1200		
$n \rightarrow \pi^*$	293	12	279	15	345	20	204	45

# $\lambda_{\max}$ empirikus számítása: enonok ( $\alpha,\beta$ -telítetlen karbonilvegyületek)

Egy  $\alpha,\beta$ -telítetlen-karbonil kromofórhoz auxokróm csoport kapcsolásának szubsztituens hatása az  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -helyzetekben is érezhető.



## Alapértékek

	$\lambda_{\max}$ (nm)
nyílt láncú vagy 6 tagú gyűrű	215
5 tagú gyűrű	202
aldehid (X=H)	207
sav vagy észter (X=OH, OR)	195

# $\lambda_{\max}$ empirikus számítása: enonok ( $\alpha,\beta$ -telítetlen karbonilvegyületek)

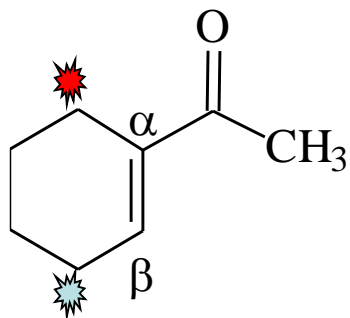
Egy  $\alpha,\beta$ -telítetlen-karbonil kromofórhoz auxokróm csoport kapcsolásának szubsztituens hatása az  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -helyzetekben is érezhető.

inkrementumok		$\lambda$ (nm)
exociklusos C=C		5
további konjugáció		30
heteroannuláris dién		30
homoannuláris dién		39
OH	$\alpha$	35
	$\beta$	30
O-acil	$\alpha, \beta$	6

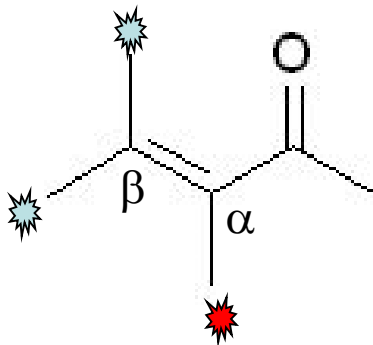
inkrementumok		$\lambda$ (nm)
alkil vagy gyűrű	$\alpha$	10
	$\beta$	12
	$\gamma$	18
O-alkil	$\alpha$	35
	$\beta$	30
	$\gamma$	17
	$\delta$	31

További lehetséges szubsztituensek: Cl, Br, NR<sub>2</sub>

## Példák

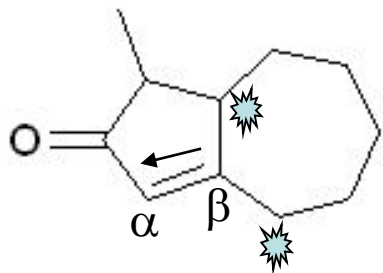


alap ( hattagú enon)		215 nm
$\alpha$ alkil		10 nm
$\beta$ alkil		12 nm
<b>számított:</b>		<b>237 nm</b>
<b>mért:</b>		<b>232 nm</b>

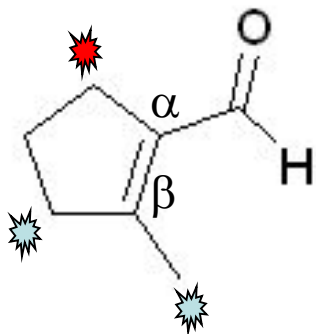


alap (aciklikus enon)		215 nm
$\alpha$ alkil		10 nm
2 x $\beta$ alkil (2 x 12)		24 nm
<b>számított:</b>		<b>249 nm</b>
<b>mért:</b>		<b>249 nm</b>

## Példák



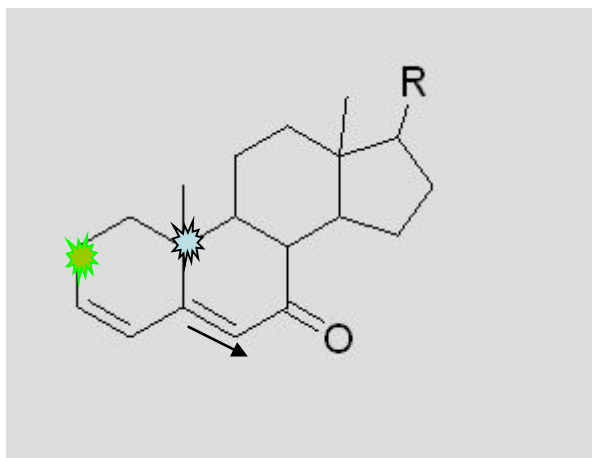
Alap (5 tagú enon)	202 nm
Exo kettőskötés ←	5 nm
2 x $\beta$ alkil (2 x 12) *	24 nm
<b>számított:</b>	<b>231 nm</b>
<b>mért:</b>	<b>226 nm</b>



Alap (aldehid)	207 nm
$\alpha$ alkil *	10 nm
2 x $\beta$ alkil (2 x 12) *	24 nm
<b>számított:</b>	<b>241 nm</b>
<b>mért:</b>	<b>240 nm</b>



## Utolsó példa

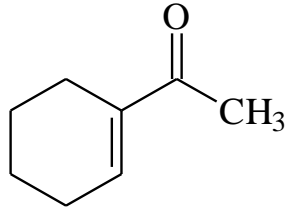
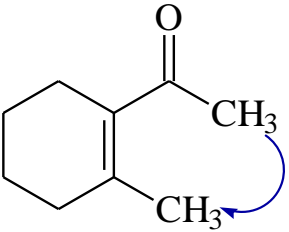
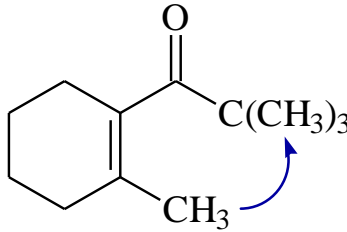
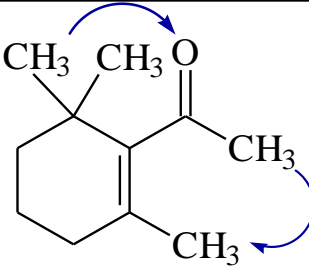


Alapérték (6 tagú gyűrűs enon)		215 nm
További konjugáció		30 nm
Exo C=C	←	5 nm
β- szubsztituens	★	12 nm
δ-szubsztituens	★	18 nm
számított:		280 nm
mért:		280 nm

## Karbonil kromofór: Sztérikus effektus

Acetil-csoport és a kettős kötés koplanáris elrendeződése esetén valósul meg a maximális konjugáció (ennek feltétele a  $\pi$  pályák átfedése). A síktól való eltérés mértékével arányosan a konjugáció is csökken, ami ezzel együtt az abszorbancia csökkenését okozza.

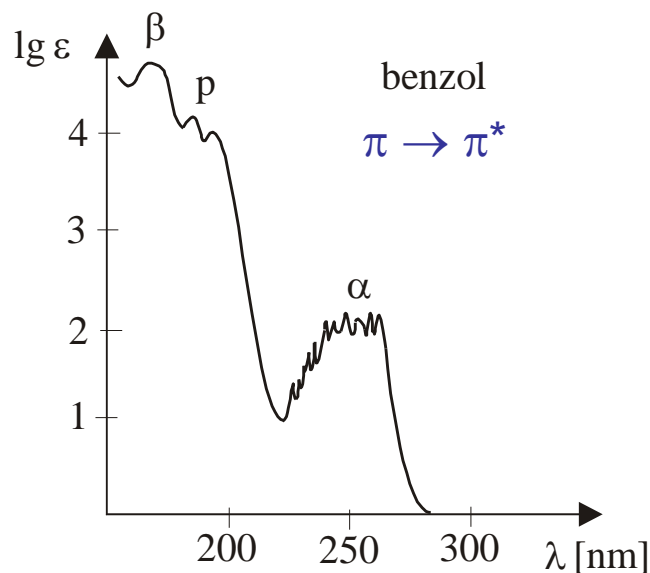
Intenzitás csökkenésből a torziós szög számítható:  $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \cos^2 \theta$   
 $\theta$  a karbonil és a kettős kötés közötti diéderes szög

	 1-acetil-ciklohexén			
$\lambda_{\max}$	232	245	239	243
$\varepsilon$	12500	6500	1300	1400
$\theta$	$0^\circ$	$44^\circ$	$71^\circ$	$71^\circ$

egymáshoz közel kerülő nagy térigényű csoportok taszítása

# Aromás rendszerek

Benzol UV spektruma

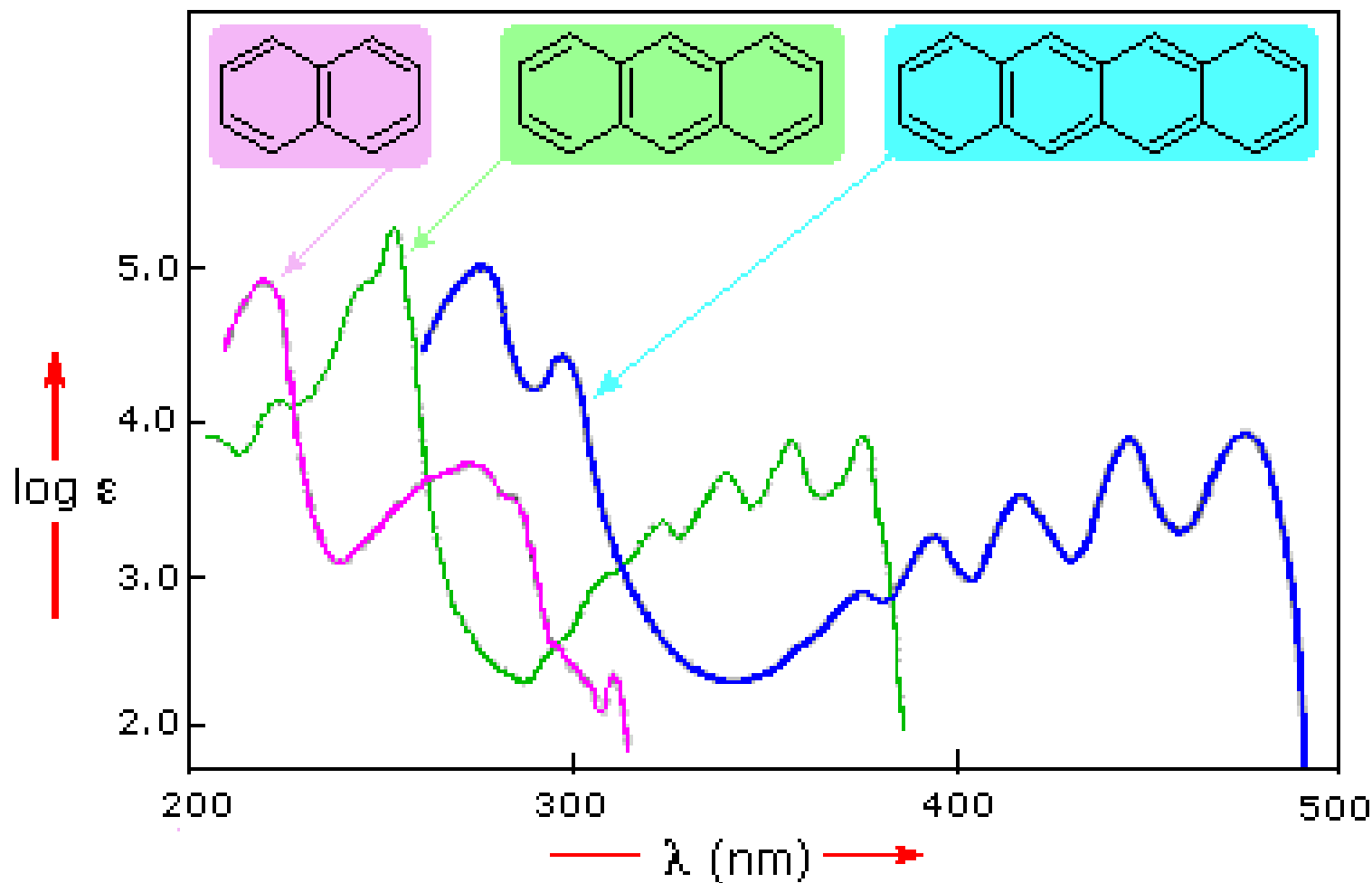


λ [nm]	ε
183	60000
204	7400
254	200

Diszubsztituált benzol-származékoknál a szubsztituens hatások additíve tevődnek össze.

R	λ <sub>2</sub> (p)	ε		λ <sub>1</sub> (α)	ε
H	204	7400		254	204
<b>Elektronszívó (induktív hatás)</b>					
Cl	210	7400		264	190
Br	210	7900		261	192
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7500		254	160
<b>elektronküldő alkil (hiperkonjugációs hatás)</b>					
Me	207	7000		261	225
Etil-	208	7800		261	240
1,4-diMe	216	7600		269	750
<b>Elektron donor szubsztituensek (n-π konjugáció)</b>					
OH	211	6200		270	1450
OMe	217	6400		269	1480
NH <sub>2</sub>	230	8600		280	1430
<b>Akceptor jellegű szubsztituensek (üres π pálya)</b>					
COOH	230	11600		273	970
NO <sub>2</sub>	269	7800		Beolvad	

# Kondenzált policiklusos aromás szénhidrogének UV/VIS spektruma



## Aromás karbonilvegyületek Ph-CO-R

Jellemzésükre nem a kis intenzitású benzolsávokat, hanem az ún. konjugációs  $\pi \rightarrow \pi^*$  sávot használjuk

benzaldehyd

	Ph-CO-alkil	Ph-CO-H	Ph-CO-OH	Ph-CO-OR
$\lambda$ [nm]	246	250	230	230

hipszokrómm eltolódás

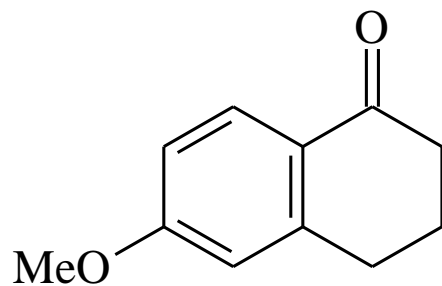
A  $\pi \rightarrow \pi^*$  abszorpciók a karbonil C-atomhoz kapcsolódó atomok, atomcsoportok elektronikus és szterikus sajátosságainak függvényei.

Az aromás csoporthoz kapcsolódó szubsztituens eltérő mértékű eltolódást eredményez *orto*, *meta* és *para* helyzetben. A legnagyobb mértékű a változás *para*-szubsztitúció esetén.

A szubsztitúciós effektusok számítása táblázat alapján megoldható.

Ph-CO-X szubsztituens	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
alkil, aliciklus	3	3	10
OH, O-alkil	7	7	25
O-	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH <sub>2</sub>	13	13	58
NHCOMe	20	20	45
NMe <sub>2</sub>	20	20	85

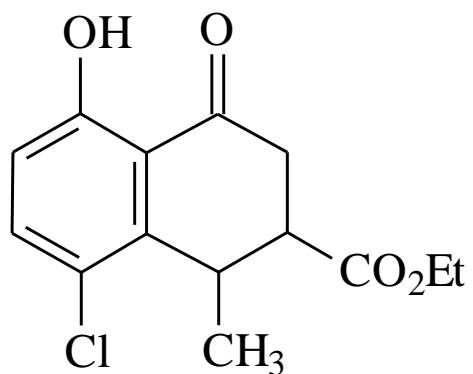
A számításhoz  
használandó alapérték:  
246 nm



Alapérték	246
<i>orto</i> alkil	3
<i>para</i> O-alkil	25
<b>számított:</b>	274 nm
<b>mért:</b>	276 nm

Ph-CO-X szubsztituens	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
alkil, aliciklus	3	3	10
OH, O-alkil	7	7	25
O-	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH <sub>2</sub>	13	13	58
NHCOMe	20	20	45
NMe <sub>2</sub>	20	20	85

A számításhoz  
használandó alapérték:  
246 nm

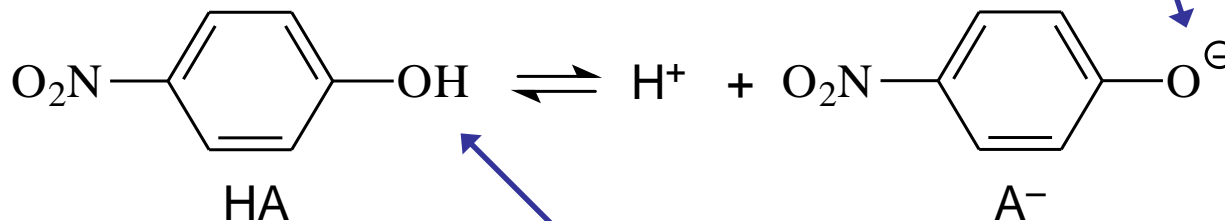


Alapérték	246
<i>orto</i> alkil	3
<i>Orto</i> OH	7
<i>Meta</i> Cl	0
<b>számított:</b>	256 nm
<b>mért:</b>	257 nm

# Izobesztikus pont

nagyobb mezomer effektus

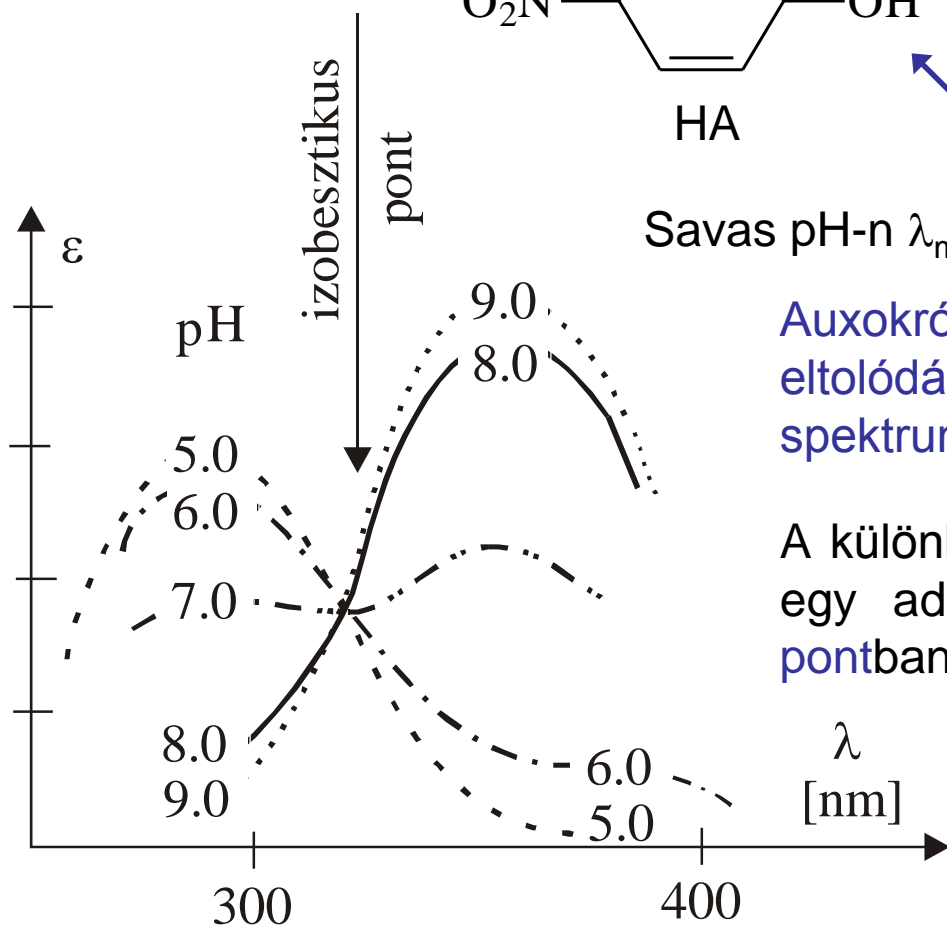
Bázikus pH-n  $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$



Savas pH-n  $\lambda_{\max} = 300 \text{ nm}$

Auxokróm csoportok eltérő mértékű eltolódást okoznak a nitrobenzol spektrumában.

A különböző pH-n felvett UV spektrumok egy adott helyen, az ún. **izobesztikus pont**ban metszik egymást.



*para*-nitrofenol különböző pH-n felvett spektruma



# Disszociációs állandó meghatározása

$$K_s = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad pK_s = pH + \lg \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$c = [HA] + [A^-] \quad \longrightarrow \quad [HA] = c - [A^-] \quad \text{vagy} \quad [A^-] = c - [HA]$$

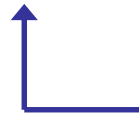
A adott pH-n mért abszorbancia (A) additíve tevődik össze a két (disszociált és nem disszociált) forma elnyeléséből:

$$A = \varepsilon_1[HA] + \varepsilon_2[A^-]$$

$$A = \varepsilon_1[HA] + \varepsilon_2[A^-] = \varepsilon_1(c - [A^-]) + \varepsilon_2[A^-] = \varepsilon_1c - \varepsilon_1[A^-] + \varepsilon_2[A^-] = \varepsilon_1c + [A^-](\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

$$[A^-] = \frac{A - \varepsilon_1c}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

$$A = \varepsilon_1[\text{HA}] + \varepsilon_2[\text{A}^-]$$


$$[\text{A}^-] = c - [\text{HA}]$$

$$A = \varepsilon_1[\text{HA}] + \varepsilon_2[\text{A}^-] = \varepsilon_1[\text{HA}] + \varepsilon_2(c - [\text{HA}]) = \varepsilon_1[\text{HA}] + \varepsilon_2c - \varepsilon_2[\text{HA}] = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)[\text{HA}] + \varepsilon_2c$$

$$[\text{HA}] = \frac{\varepsilon_2c - A}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

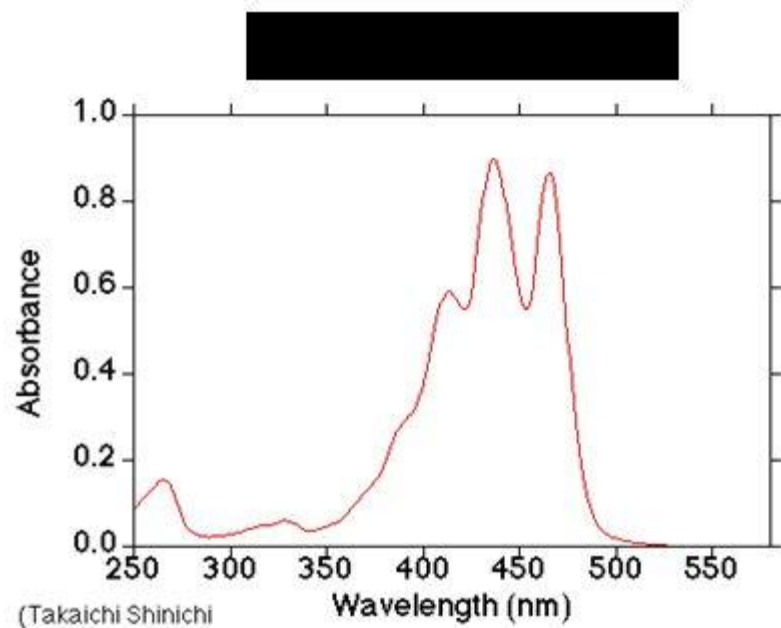
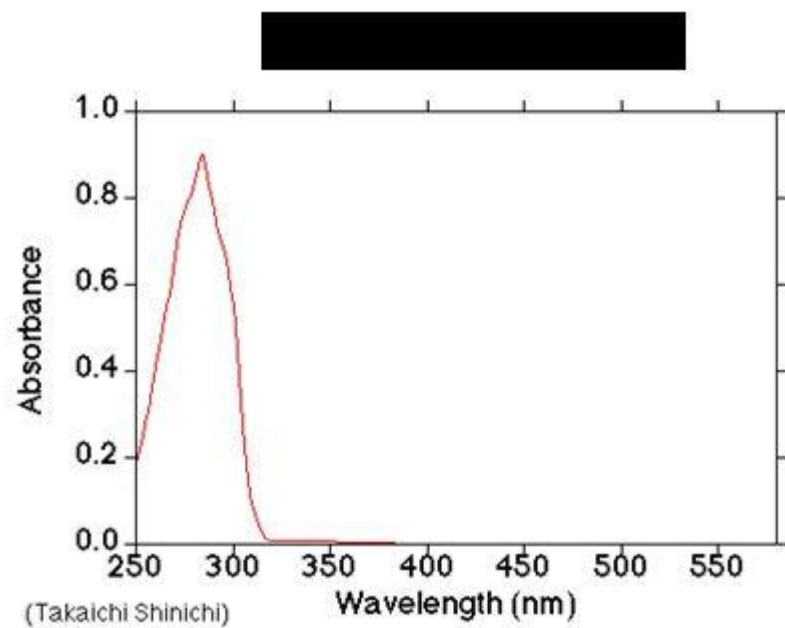
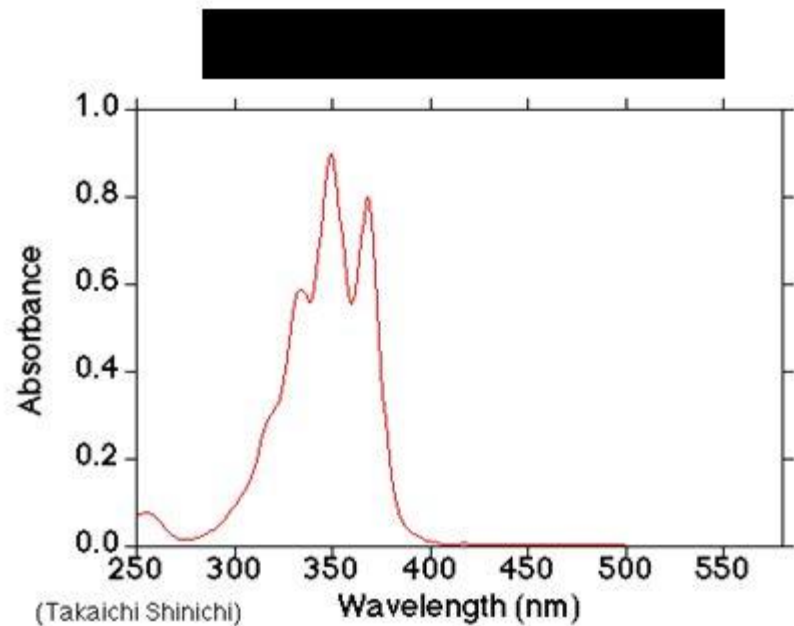


$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{\varepsilon_2c - A}{A - \varepsilon_1c}$$

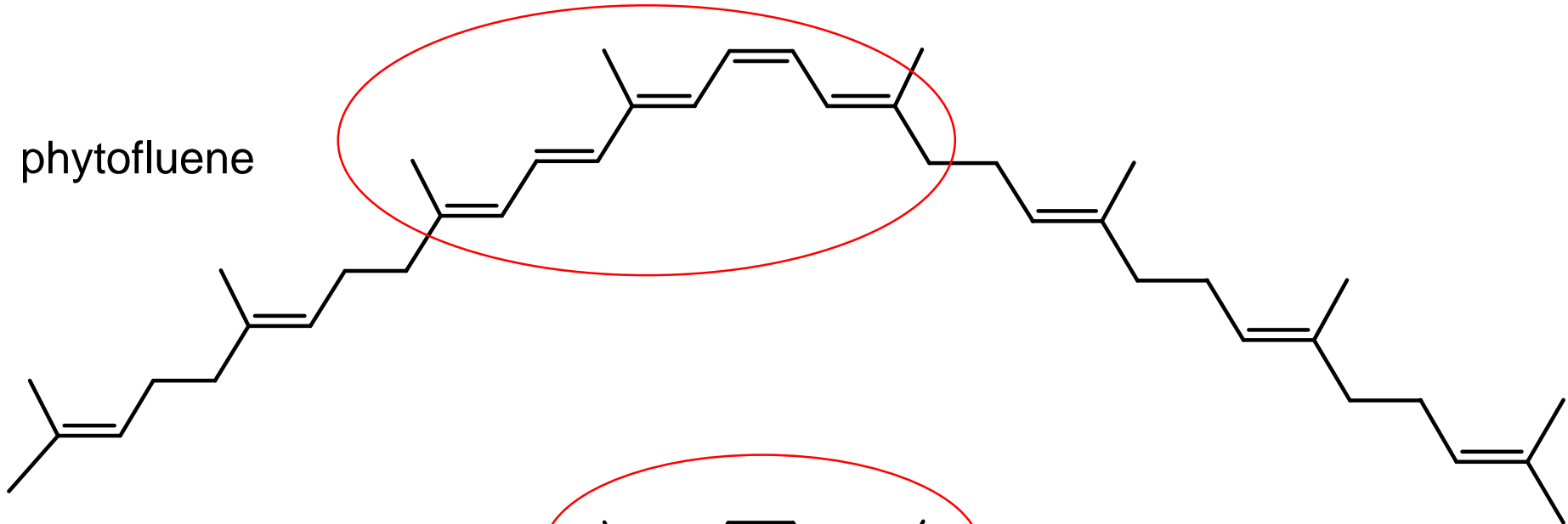
$$[\text{A}^-] = \frac{A - \varepsilon_1c}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

$$\text{pK}_s = \text{pH} + \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

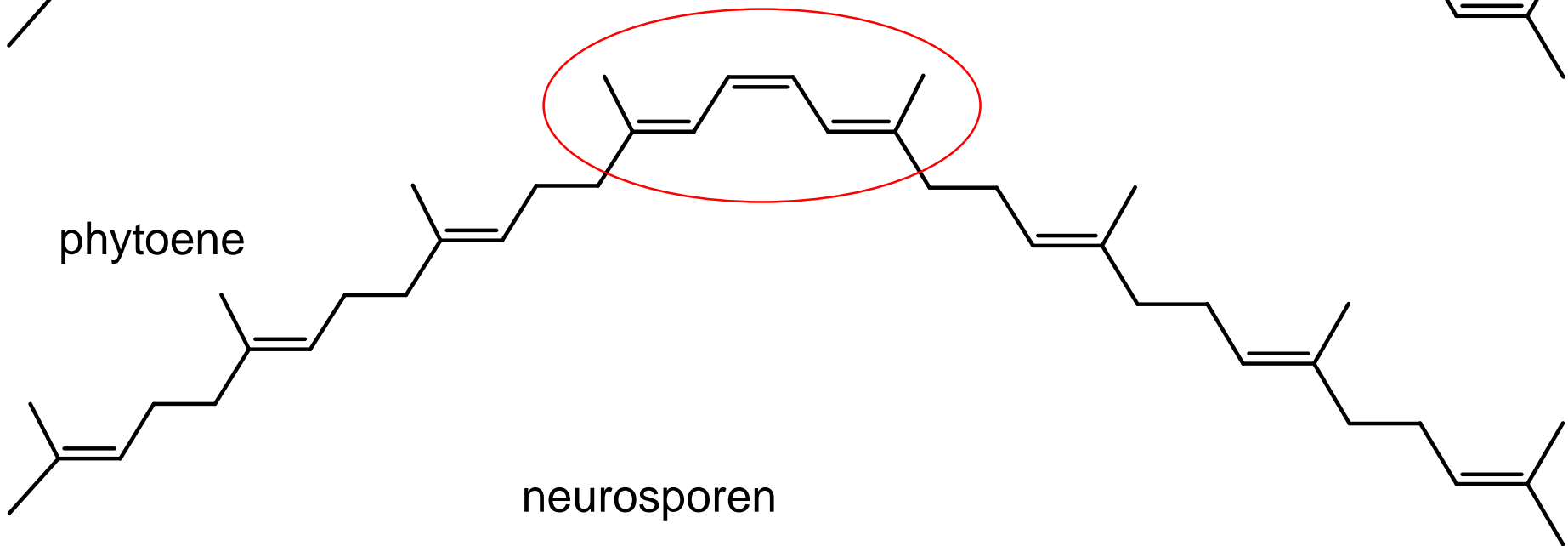
$$\text{pK}_s = \text{pH} + \lg \frac{\varepsilon_2c - A}{A - \varepsilon_1c}$$



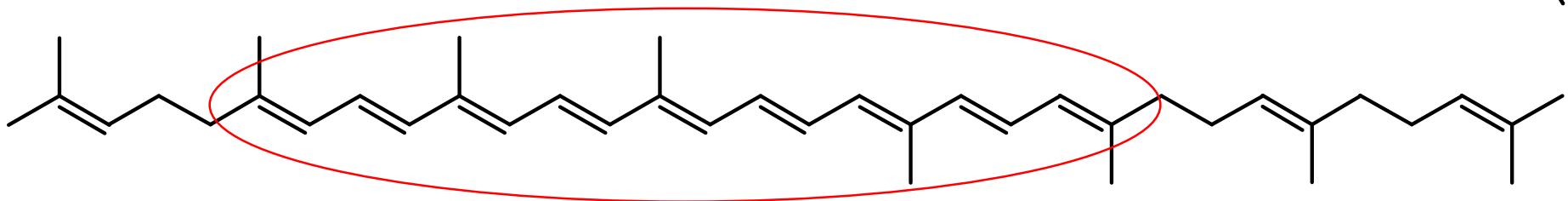
phytofluene



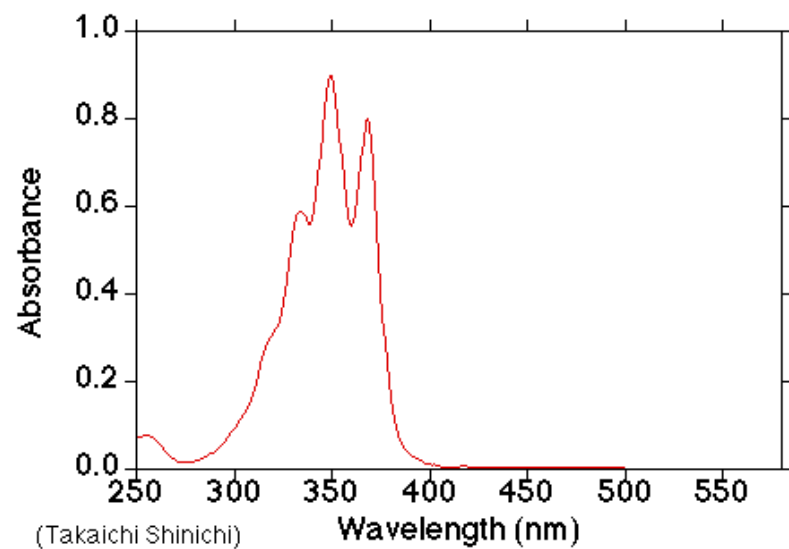
phytoene



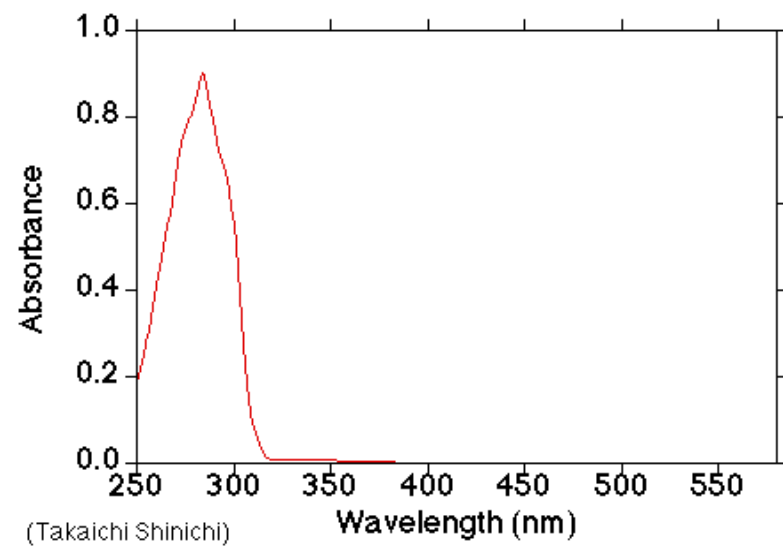
neurosporen



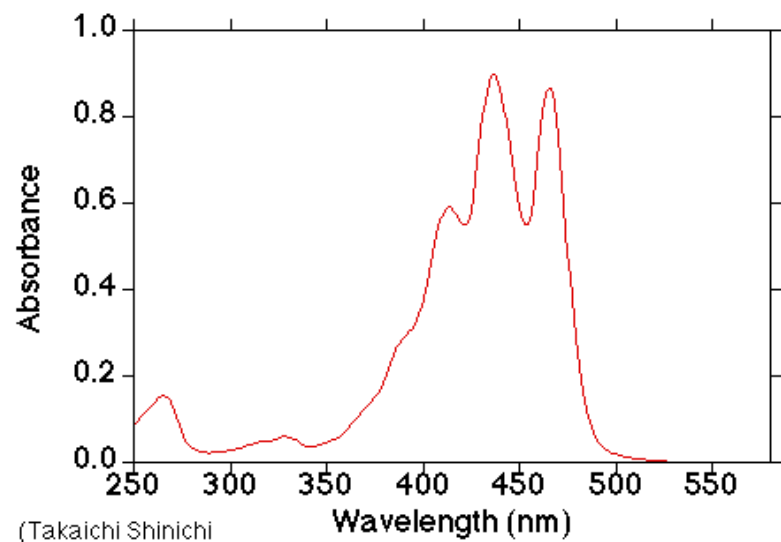
Phytofluene (AcCN/MeOH/THF)



*cis*Phytoene (methanol)

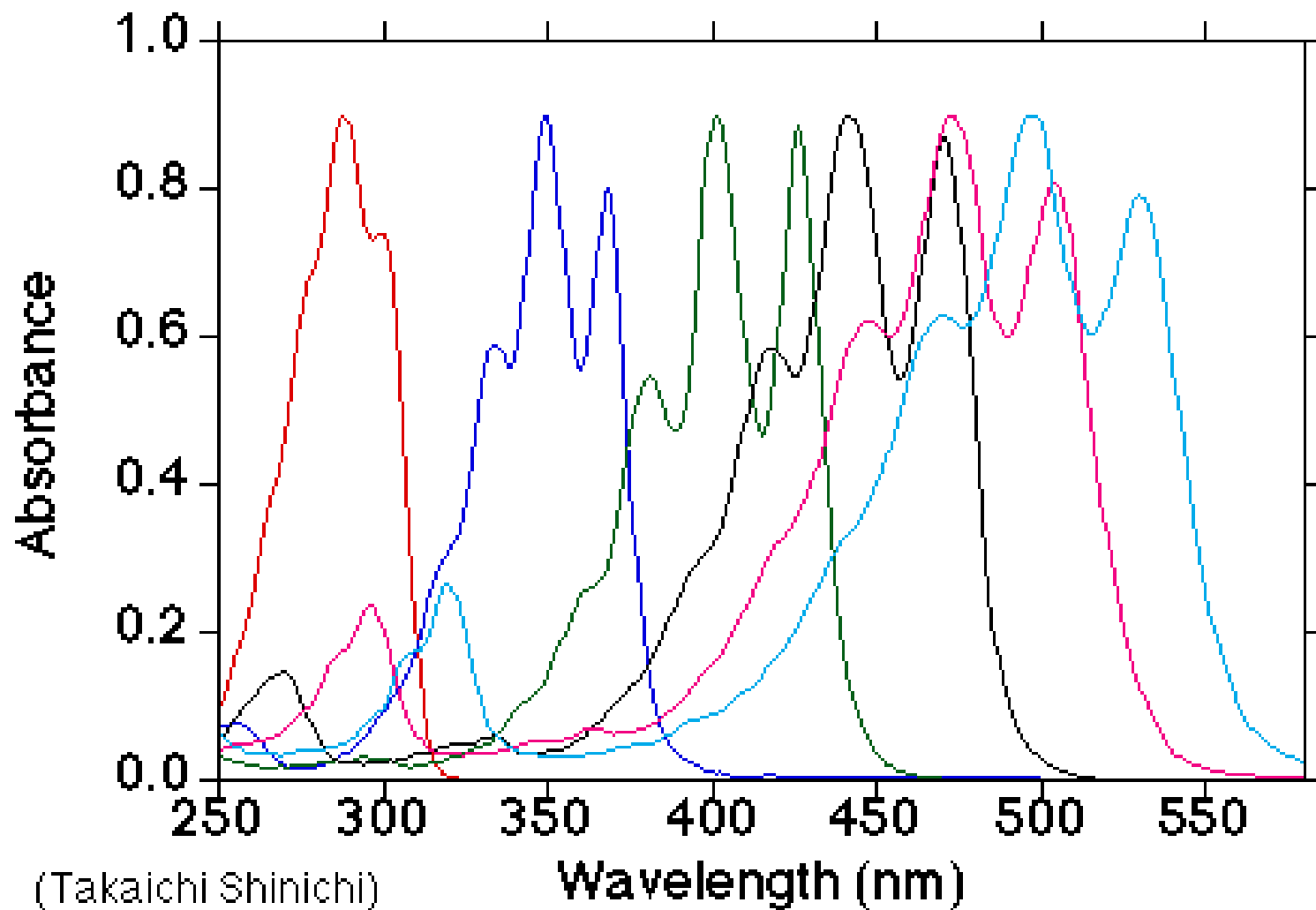


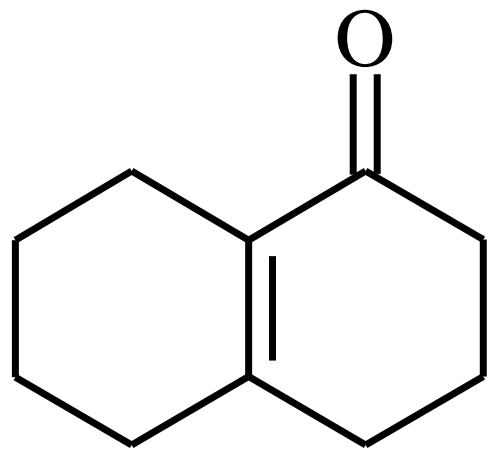
Neurosporene (methanol)



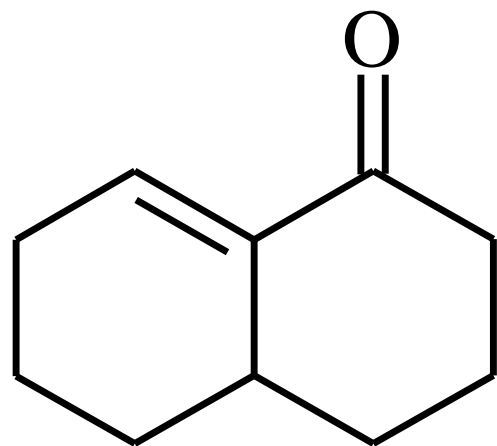
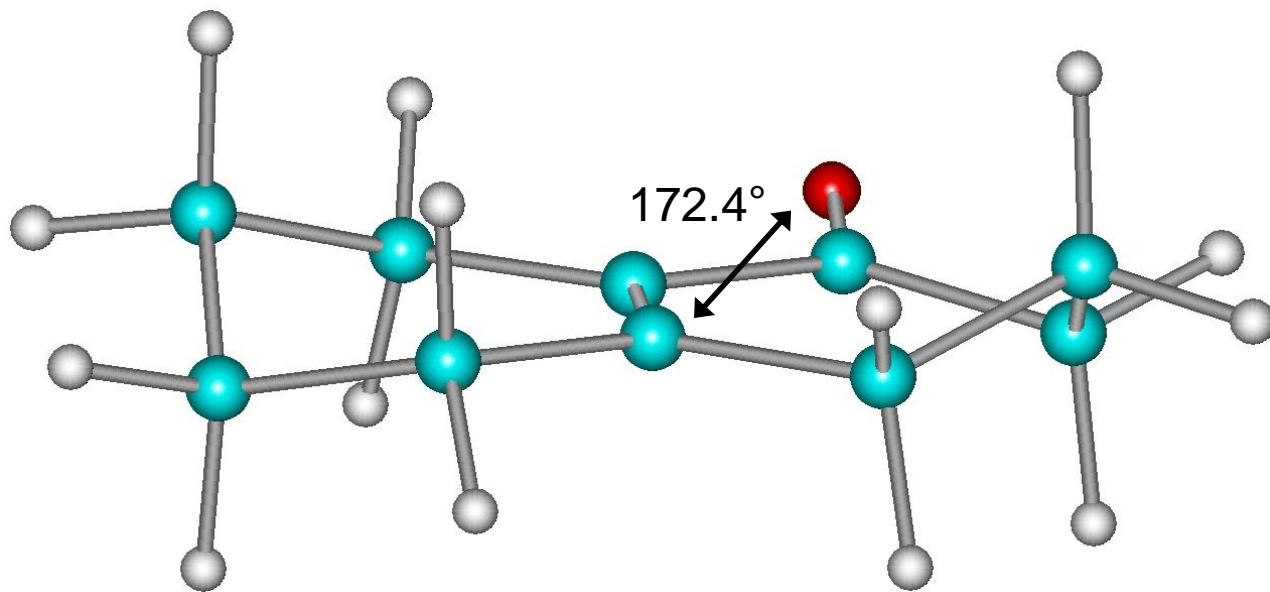
# Carotenes (AcCN/MeOH/THF)

Phytoene, Phytofluene,  $\zeta$ -Carotene, Neurosporene,  
Lycopene, and 3,4-Dihydrolycopene

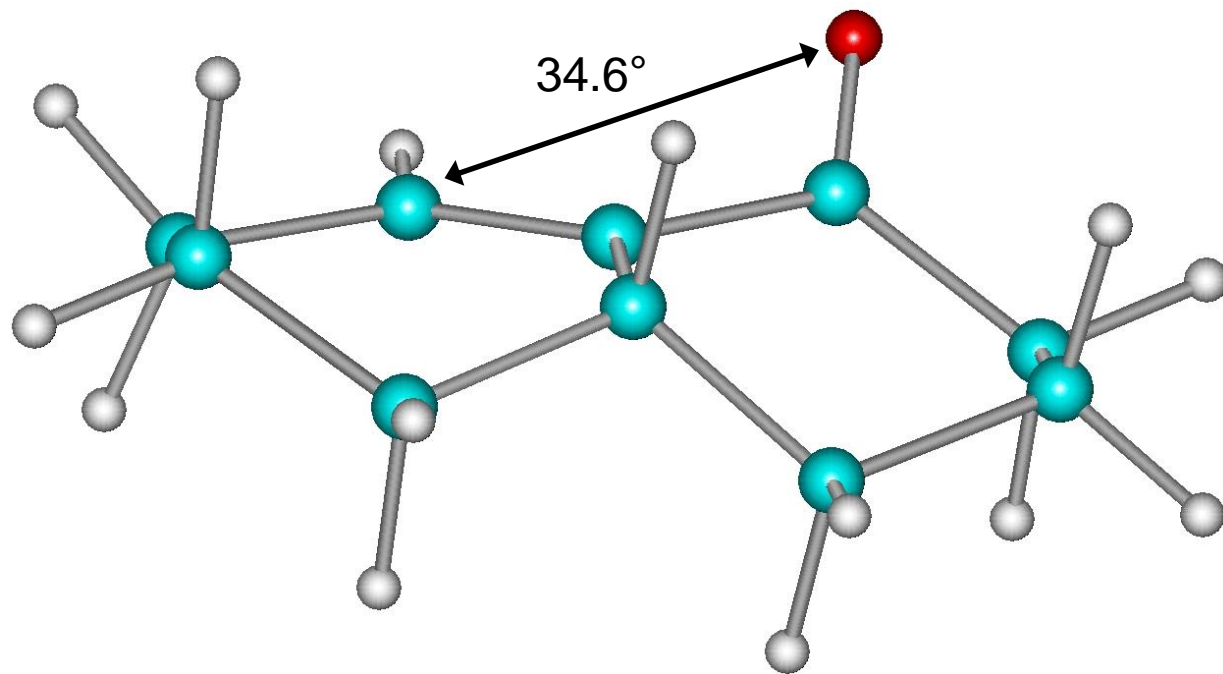




$\lambda_{\max} = 245 \text{ nm}, \epsilon = 12300$



$\lambda_{\max} = 245 \text{ nm}, \epsilon = 5500$



# Még egy kis tudománytörténet

R. B. Woodward: Structure and the Absorption Spectra of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones. [J. Am. Chem. Soc.](#) **63**, 1123 (1941)

Louis F. Fieser, Mary Fieser, Srinivasa Rajagopalan: Absorption Spectroscopy and the Structures of the Diosterols. [J. Org. Chem.](#) **13**, 800 (1948)

A.I. Scott: *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Pergamon, NY, (1964)

C.N.R. Rao: *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, 3rd ed., Butterworths, London, (1975)



# Robert Burns Woodward (1917-1979)



- Empirikus szabályok UV abszorpciós spektrumok leírására (1941)
- Számos természetes szerves vegyület (reszerpin, sztrichnin, koleszterin, B<sub>12</sub>-vitamin) totálszintézise
- Elektrociklusos reakciók szabályszerűségeinek felismerése (pályaszimmetria megtartás elve)
- Kémiai Nobel-díj (1965)

April, 1941

ABSORPTION SPECTRA OF  $\alpha,\beta$ -UNSATURATED KETONES

1123

methyl isopropyl ketone, the diisobutylenes, 2,3,4,4-tetramethyl-1-pentene and other nonenes, have been found along with the chief products of the reaction, the two decenes, 3,4,5,5-tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-trimethyl-2-heptene.

3. 3,5,5-Trimethyl-3-heptanol has been prepared and dehydrated. Dehydration with copper

sulfate and with sulfuric acid give different ratios of the isomers. The relation of this dehydration to the structure of the polymers is considered.

4. Methyl and ethyl Grignard reagents would not add to 4,5,5-trimethyl-3-hexanone and 3,4,4-trimethyl-2-pentanone, respectively.

STATE COLLEGE, PA. RECEIVED FEBRUARY 6, 1941

[CONTRIBUTION FROM THE CONVERSE MEMORIAL LABORATORY OF HARVARD UNIVERSITY]

Structure and the Absorption Spectra of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones

BY ROBERT BURNS WOODWARD\*

Henri,<sup>1</sup> working with mesityl oxide, first observed the absorption spectrum which is now accepted as characteristic in general outline of all simple  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones. A strong absorption band ( $\log \epsilon = 4.1$ ,  $\lambda_{\max} = 236 \text{ m}\mu$ ) as well as a weak band ( $\log \epsilon = 1.9$ ) at  $315 \text{ m}\mu$  was evident. Scheibe<sup>2</sup> confirmed and extended this work, showing that the exact position of the wave length of maximum absorption was to some extent dependent on the solvent used. On changing to a relatively more polar solvent, the intense band was shifted toward the red, while the weak band was shifted toward the violet.

Menschick, Page and Bossert,<sup>3</sup> investigating cholestenone and pulegone, the latter known to be an  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone, pointed out the similarity of the spectra of these substances to that of mesityl oxide, and adduced the resemblance as evidence of the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl character of the steroid ketone. These investigators further indicated that in general the presence of an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl system in a given compound could be correlated with intense selective absorption in the region 230-250  $\text{m}\mu$ . The anticipation that this effect would be a powerful tool in the determination of structure has been amply justified in the interim, in that the presence in a large number of compounds, of this structural feature has been adduced as a consequence of absorption in this region (cf. Tables II, III and IV). In the steroid series alone, more than fifty substances have been investigated, in all of which  $\lambda_{\max}$  for the intense band is in the region 220-260  $\text{m}\mu$ .

In this communication it is shown that the position *within this region* of the wave length of maximum absorption may be rigidly correlated with the extent of substitution of the carbon-carbon double bond in the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl system and that consequently the determination of this physical property throws a very considerable light upon the structure of the compound under examination. In Tables II, III and IV are listed the wave lengths of maximum absorption for the intense band in the absorption spectra of all  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones of unequivocal structure whose absorption characteristics have been measured to date. It must be emphasized that in order that the spectra of different substances shall be exactly comparable, the absorption characteristics must be determined in a single solvent, or the observed values must be corrected to a given solvent. That the mass of data now available has not previously been amenable to classification is in large part a consequence of the fact that the use of a variety of solvents for the determinations has resulted in a general diffuseness of the published values of  $\lambda_{\max}$ . The values of the latter in the sequel are for spectra in absolute ethanol, the published values, in case this solvent was not used, being corrected as indicated in Table I. The corrections are average values deduced from a considerable number of cases in which the shifts have been measured experimentally.<sup>4</sup>

TABLE I  
To correct to EtOH add

Solvent	
CH <sub>3</sub> OH	-1 $\text{m}\mu$
CHCl <sub>4</sub>	=0
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	+5
Hexane	+7

\* Member of the Society of Fellows, Harvard University.

(1) Bilecki and Henri, *Ber.*, **47**, 1690 (1914).(2) Scheibe, Koster and Buckenbiller, *Jbid.*, **58**, 585 (1925).(3) Menschick, Page and Bossert, *Ann.*, **499**, 203 (1932).

[CONTRIBUTION FROM THE CHEMICAL LABORATORY, HARVARD UNIVERSITY]

## ABSORPTION SPECTROSCOPY AND THE STRUCTURES OF THE DIOSTEROLS

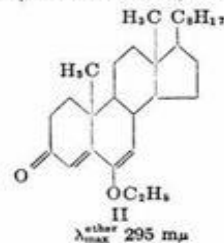
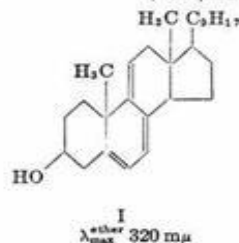
LOUIS F. FIESER, MARY FIESER, AND SRINIVASA RAJAGOPALAN<sup>1</sup>

Received April 21, 1945

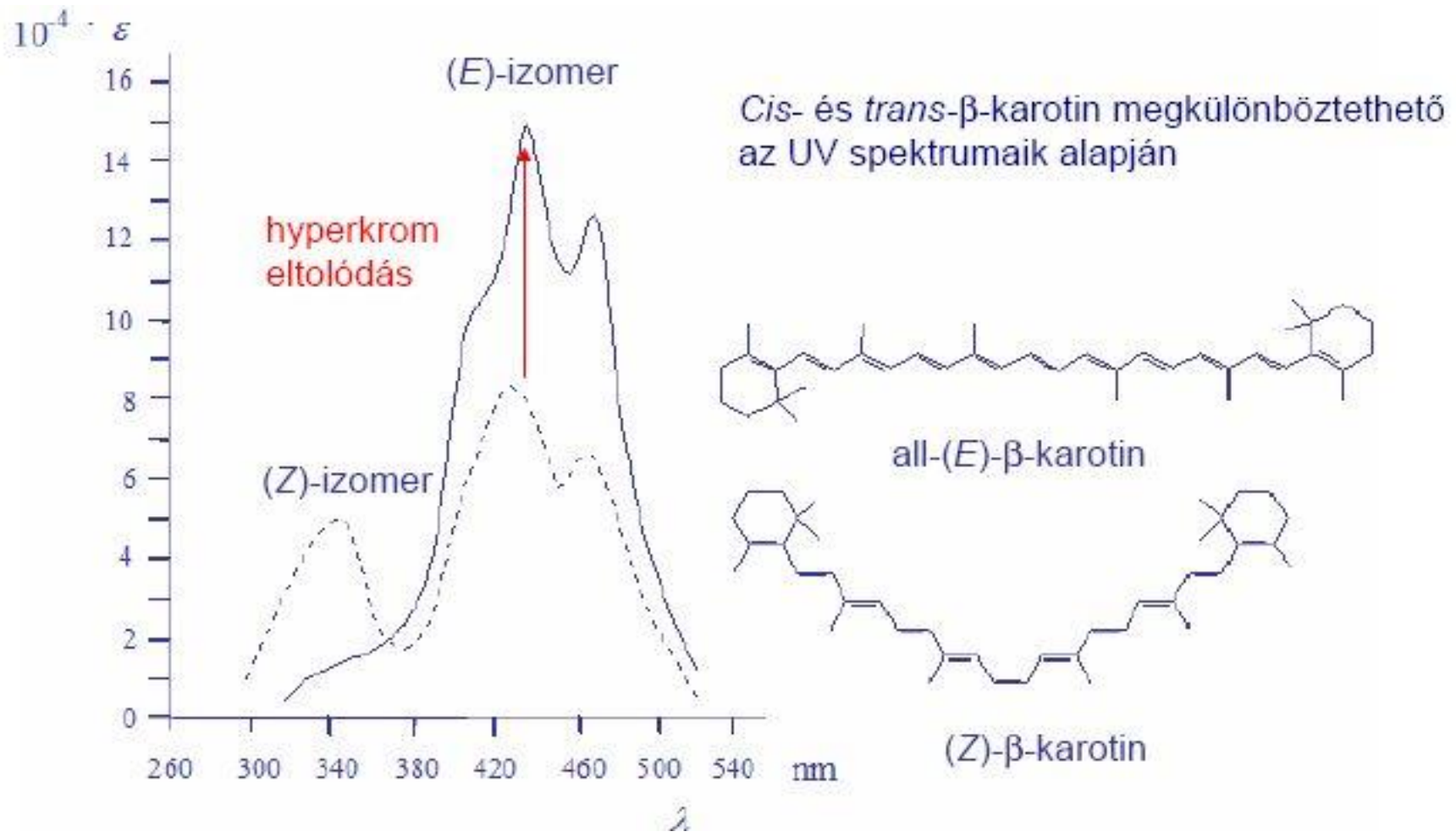
The inferences that we shall present concerning the structures of two isomeric substances derived from cholesterol and characterized by marked reducing properties typical of diosterols are based largely upon evidence of ultraviolet and infrared spectroscopy. Comparison of data for the ultraviolet region will be made in terms of a scheme developed by two of us for the calculation of the absorption maxima of steroids that constitutes a simplification and extension of those emanating from the studies of Dannenberg (1), Evans and Gillam (2), and Woodward (3). The derivation of this scheme from an analysis of data for steroids of forty-five structural types will be presented in detail in a forthcoming book;<sup>2</sup> the method itself is summarized in Table I.

A heteroannular diene is defined as one in which the two double bonds are distributed between two rings; in a homoannular diene the double bonds are contained in a single ring. In polyene systems, the effects, if any, of a change from one solvent to another or of the introduction of oxygen or halogen substituents can be neglected. The bathochromic effect of an exocyclic double bond (5  $\text{m}\mu$ ) is double if the linkage is exocyclic to two rings. If two chromophoric systems are present, the calculation is based on the one that absorbs at longer wavelength; thus a compound having both homo- and hetero-annular dienic systems is treated as a homoannular diene. The method of calculation is illustrated by the following examples:

Dehydroergosterol (I),  $\lambda_{\max} = 253 + 25$  (alkyl substitution)  
 $+ 15$  (exo bonds)  $+ 30$  (double bond) = 323  $\text{m}\mu$ .  
 $\Delta^4$ -Cholestene-3,6-dione enol ether (II),  $\lambda_{\max}^{\text{ether}} = 215 + 12$   
 $(\beta\text{-alkyl}) + 18$  ( $\gamma\text{-OC}_2\text{H}_5$ )  $+ 18$  ( $\delta\text{-alkyl}$ )  $+ 5$  (exo bond)  
 $+ 30$  (double bond)  $- 7$  (solvent correction) = 291  $\text{m}\mu$ .

<sup>1</sup> Research Fellow of the National Institute of Health on leave of absence from the Haffkine Institute, Bombay.<sup>2</sup> Fieser and Fieser, "Natural Products Related to Phenanthrene," 3rd Edition, publication in press.

# És még egy kis tudománytörténet...



**Cholnoky László**



**Zechmeister László**

